



# Croissance sélective d'InP dopé fer par MOVPE assistée par Tertio-Butyle de chlore (TBCl). Application à la réalisation de modulateurs électro-optiques à base de GaInAsP et d'AlGaInAs sur substrat InP

Stéphane Gouraud

## ► To cite this version:

Stéphane Gouraud. Croissance sélective d'InP dopé fer par MOVPE assistée par Tertio-Butyle de chlore (TBCl). Application à la réalisation de modulateurs électro-optiques à base de GaInAsP et d'AlGaInAs sur substrat InP. Electronique. Université Blaise Pascal - Clermont-Ferrand II, 2005. Français. NNT : 2005CLF21576 . tel-006666985

**HAL Id: tel-006666985**

**<https://theses.hal.science/tel-006666985>**

Submitted on 6 Feb 2012

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

N° d'ordre : D.U. 1576

EDSPIC : 319

**UNIVERSITE BLAISE PASCAL - CLERMONT II**

*ECOLE DOCTORALE*

*SCIENCES POUR L'INGENIEUR DE CLERMONT-FERRAND*

# THESE

Présentée par

***Stéphane GOURAUD***

*Ingénieur CUST - Diplômé d'Etudes Approfondies d'Electronique et Systèmes*

*Pour obtenir le grade de*

**DOCTEUR D'UNIVERSITE**

*Spécialité : Electronique et Systèmes -  
Matériaux et Composants pour l'Electronique*

**Croissance sélective d'InP dopé Fer par MOVPE assistée par Tertio-Butyle de Chlore (TBCl). Application à la réalisation de modulateurs électro-optiques à base de GaInAsP et d'AlGaInAs sur substrat InP**

*Soutenue le 27 Juin 2005 devant le jury composé de :*

**M.M. S. BOUCHOULE**

**J. DECOBERT**

**E. GIL-LAFON**

**F. JULIEN**

**F. LOZES**

**A. OUGAZZADEN**

**A. PARASKEVOPOULOS**

Examineur

Directeur de thèse

Directeur de thèse

Examineur

Rapporteur

Rapporteur

Invité

Thèse préparée dans les laboratoires du FHG-HHI de Berlin et d'Alcatel OPTO+



A María, ma future épouse





## Remerciements

Ce travail de thèse a été mené dans sa première phase au Laboratoire **Heinrich-Hertz-Institut (HHI)** de Berlin, fraîchement Fraunhofer-Gesellschaft. Il a été ensuite poursuivi au Laboratoire d'Optoélectronique d'**Alcatel** à Marcoussis au sein de l'ancien Groupement d'Intérêt Economique OPTO+, qui résultait de la mise en commun des activités entre France Télécom et Alcatel et nouvellement recréé par Thalès et Alcatel, autrement rebaptisé Alcatel Thalès III-V Lab. Je remercie donc **Monsieur Nobert Grote** Directeur du groupe Materialtechnologie (MT) du FhG-HHI au sein duquel j'ai été accueilli pendant près de deux ans ainsi que **Monsieur François Brillouet**, ancien Directeur d'OPTO+ et nouveau Codirecteur d'Alcatel Thalès III-V Lab, tous deux pour m'avoir donné tous les moyens possibles pour effectuer cette recherche de thèse dans les meilleures conditions.

Ce travail s'est inséré dans un projet de collaboration entre HHI et OPTO+ sur la caractérisation et le transfert d'un savoir-faire à OPTO+ sur les reprises d'épitaxie par MOVPE nouvellement assistée chlore. Il a été co-financé par Alcatel et l'**Association Nationale de la Recherche Technique (ANRT)**.

Je remercie vivement **Monsieur Abdallah Ougazzaden**, professeur l'Université de Metz, de s'être intéressé à ce travail et pour avoir apporté sa gentillesse et son expérience pour m'aider dans mes corrections. J'ai été aussi très honoré de compter parmi les membres du jury **Madame Françoise Lozes** et **Monsieur François Julien** qui ont permis de faire évoluer la version finale de ce mémoire.

Je souhaite de même remercier **Madame Sophie Bouchoule** pour m'avoir aider à compléter la partie bibliographique de ce mémoire, mais surtout pour m'avoir fait part de son expérience concernant les quelques domaines abordés dans ce travail.

Mes sincères remerciements vont aussi à **Madame Evelyne Gil-Lafon**, Professeur à L'Université Blaise Pascal de Clermont-Ferrand, pour avoir accepté d'être ma directrice de thèse et sans laquelle ce projet n'aurait pas vu le jour. Je tiens aussi tout particulièrement à la remercier pour son dynamisme son très grand soutien tout au long de mes travaux et même au-delà. Ces remerciements sont également associés à son équipe et à tout le laboratoire du LASMEA de Clermont-Ferrand.

J'adresse aussi tous mes remerciements à **Monsieur François Alexandre**, chef du Groupe Matériaux Epitaxie (GME) d'OPTO+ pour avoir remarquablement encadré mon travail en épitaxie et m'avoir permis de finir la rédaction de mon manuscrit dans les meilleures conditions.

Toujours dans le Groupe Matériaux Epitaxie, mes remerciements s'adressent aussi à **Monsieur Jean Decobert**, responsable scientifique de ce travail et spécialement de l'activité reprise d'épitaxie à OPTO+, pour sa disponibilité au jour le jour, et m'avoir accueilli dans son bureau à mon retour d'Allemagne.

Ma plus grande reconnaissance va à **Monsieur Dieter Franke**, ingénieur en épitaxie au sein du FhG-HHI, pour m'avoir accordé toute son attention et son inestimable aide pour résoudre bon nombre de questions tant physiques qu'expérimentales, mais tout aussi pour avoir été mon compagnon de déjeuner pendant deux années complètes à Berlin.

Je voudrais aussi remercier **Monsieur Christophe Kazmierski**, chef du Groupe SHO (GHSO) d'OPTO+ pour sa disponibilité et avec lequel j'ai longuement pu discuter de toutes les questions qui m'ont tracassé au cours de cette dernière année et avec lequel je suis resté souvent tardivement en salles blanches à faire des mesures ou à converser...

Une reconnaissance certaine est tout aussi adressée à **Monsieur Anagnostis Paraskevopoulos**, responsable de projet au sein du FhG-HHI, pour s'être investi de la gestion et du transfert de savoir-faire, réalisé avec succès au cours de ce travail, et surtout pour avoir été un interlocuteur sans précédent à tous les niveaux.

Toute ma gratitude va aussi à **Monsieur Jean-Louis Gentner** pour m'avoir épaulé à plus d'une reprise et avoir su m'écouter et me donner quelques conseils.

Je tiens aussi à dire un grand merci à toutes les personnes permanentes qui ont contribué activement à la réussite de ce projet au sein du FhG-HHI : **Peter Harde** et sa machine SIMS, **Willi Ebert** et sa rigueur si allemande, **Peter Wolfram** et ses films sur les baleines, **H. Bach** et ses méthodes de calcul, **Christian Weimann** et son microscope électronique à balayage, **Hans-Jürgen Hensel** et son savoir-faire, et bien évidemment tous ceux que j'aurais oublié dans le froid berlinois d'un  $-28^{\circ}\text{C}$  en décembre et à vélo.

Ma longue immersion en salles blanches me conduit aussi à remercier un grand nombre de personnes qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation des composants au sein d'Alcatel Thalès III-V Lab, parmi eux on trouve : **Francis Poingt** au 31-31, **Frédéric Pommereau** à l'ICP, **Muriel Riet** à la métallisation, **Lionel Legezigu** à la RIE, mais aussi **Florence Martin** au V2 et **Nadine Lagay** au V3, **Benjamin Rousseau** et **François Lelarge** au V100.

Je voudrais aussi remercier tout le service administratif d'Alcatel-OPTO+ (**Pascal Tefaine**, **Bernadette Duval**, **Louise Pillon**), celui du groupe MT d'HHI (**Iphigenia**

**Janne**) ainsi que le support informatique (**Christian Gourdain, Vincent Allard**), pour leurs réponses concrètes apportées à mes problèmes de tous les jours.

Je terminerai par remercier toute ma famille et mes amis que j'aime, pour leur soutien inconditionnel tout au long de ce travail, surtout au cours de la dernière année.



# Sommaire

<b>INTRODUCTION</b>	<b>1</b>
<b>I. EPITAXIE SELECTIVE PAR MOVPE ASSISTEE PAR TERTIO BUTYLE DE CHLORE</b>	<b>13</b>
<b>I.1 Le choix de la MOVPE sélective</b>	<b>13</b>
I.1.1 Introduction à l'épitaxie	13
I.1.2 Les différentes techniques d'épitaxie	15
I.1.2.1 La LPE	15
I.1.2.2 La VPE	16
I.1.2.3 La MBE	19
I.1.2.4 La GSMBE	21
I.1.2.5 La CBE	22
I.1.3 La MOPVE : description et avantages	24
I.1.4 La MOVPE sélective	29
<b>I.2 Le Chlore et la MOVPE sélective</b>	<b>34</b>
I.2.1 La planarisation	34
I.2.2 L'ajout de Chlore dans la MOVPE sélective	36
I.2.3 Les différents précurseurs chlorés	37
I.2.4 Le Tertio-Butyle de Chlore (TBCl)	38
I.2.5 Les bâtis MOVPE de l'étude	39
I.2.5.1 Le bâti MOVPE monowafer AIXTRON 200	39
I.2.5.2 Les modifications du bâti MOVPE	41
<b>I.3 Réalisation de couches d'InP par MOVPE sélective assistée TBCl</b>	<b>42</b>
I.3.1 L'influence du TBCl sur la croissance sur substrat non structuré	43
I.3.1.1 L'influence du TBCl sur la surface de croissance	44
I.3.1.2 L'influence du TBCl sur la vitesse de croissance	45
I.3.1.3 L'influence du TBCl sur le dopage résiduel	47
I.3.2 La MOVPE assistée Chlore sur substrat gravé et masqué	49
I.3.2.1 L'influence de la température sans addition de TBCl	51
I.3.2.2 L'influence de la pression sans addition de TBCl	54
I.3.2.3 L'influence du TBCl	56
I.3.2.4 L'influence de la hauteur et de la forme du ruban	60
I.3.3 Optimisation de la planarisation	63
I.3.4 Reprise d'épitaxie planarisante sur ruban modulateur à base de GaInAsP et d'AlGaInAs	65
<b>I.4 Conclusion</b>	<b>67</b>
<b>Bibliographie</b>	<b>68</b>
<b>II. CARACTERE SEMI-ISOLANT DE L'InP : Fe</b>	<b>77</b>
<b>II.1 Les modulateurs électro-absorbants enterrés</b>	<b>77</b>
II.1.1 Les modulateurs électroabsorbants : généralités	77
II.1.1.1 L'effet Franz-Keldysh dans les semi-conducteurs III-V massifs	84
II.1.1.2 L'effet de Wannier-Stark	86
II.1.1.3 L'effet Stark confiné dans les puits quantiques	88

II.1.2 Les Modulateurs électro-absorbants : paramètres de conception	89
II.1.2.1 La structure monomode du guide d'onde en arrêt	91
II.1.2.2 Compromis entre le taux d'extinction et l'atténuation en mode passant	93
II.1.2.3 Compromis entre la bande passante et la tension de commande	95
II.1.2.4 Le facteur de couplage phase-amplitude (ou <i>chirp</i> )	98
II.1.3 Les modulateurs électroabsorbants enterrés	101
II.1.3.1 La technique « Deep-Ridge »	101
II.1.3.2 La technique « Shallow-Ridge »	104
II.1.3.3 La technique « Semi-Insulating Buried Heterostructure »	105
<b>II.2 L'InP : Fe par MOVPE assistée TBCl</b>	<b>107</b>
II.2.1 Croissance d'InP semi-isolant par MOVPE	107
II.2.2 Caractérisation de l'InP : Fe	108
II.2.3 Optimisation du caractère semi-isolant de l'InP : Fe avec TBCl	116
<b>II.3 Application aux MEA-SIBH</b>	<b>122</b>
<b>II.4 Conclusion</b>	<b>123</b>
<b>Bibliographie</b>	<b>125</b>
<b>III. L'INTERFACE DE REPRISE ENTRE LE RUBAN MODULATEUR ET LE CONFINEMENT EN InP : Fe</b>	<b>137</b>
<b>III.1 Problématique et caractérisation de l'interface de reprise</b>	<b>137</b>
III.1.1 La problématique l'interface de reprise	138
III.1.1.1 L'interface de reprise : origine	138
III.1.1.2 L'influence de l'interface de reprise sur les composants enterrés	140
III.1.2 Caractérisation de l'interface de reprise	145
III.1.2.1 Introduction à la contamination recherchée	146
III.1.2.2 Les mesures SIMS	146
III.1.2.3 Les mesures par profilomètre électrochimique (POLARON)	149
III.1.2.4 Les mesures Hall	153
III.1.2.5 Conclusions sur les mesures classiques	157
III.1.3 Les tests spécifiques à l'étude	158
III.1.3.1 La mesure de capacité	158
III.1.3.2 La mesure de courant d'interface	161
III.1.3.3 Conclusions sur les mesures spécifiques à cette étude	165
<b>III.2 Les différents traitements avant reprise MOVPE</b>	<b>166</b>
III.2.1 Les origines possibles de la perturbation de l'interface de reprise	166
III.2.2 Les traitements de l'interface de reprise	170
III.2.2.1 Les traitements ex-situ de l'interface de reprise	170
III.2.2.2 les traitements in-situ de l'interface de reprise	172
III.2.3 L'état de l'interface de reprise après optimisation	176
<b>III.3 Conclusion</b>	<b>178</b>
<b>Bibliographie</b>	<b>179</b>
<b>IV. REALISATION ET MESURES DE MODULATEURS SIBH SUR InP PAR MOVPE ASSISTEE TBCl</b>	<b>187</b>
<b>IV.1 La fabrication des modulateurs enterrés</b>	<b>187</b>
IV.1.1 La réalisation de la couche active	188

IV.1.2 La gravure des rubans	190
IV.1.3 La reprise MOVPE assistée TBCl	191
IV.1.4 La définition des modulateurs	191
IV.1.5 Le traitement anti-reflet des modulateurs	193
<b>IV.2 Les mesures sur composants modulateurs</b>	<b>194</b>
IV.2.1 Les mesures électriques	195
IV.2.1.1 Les mesures de courant d'obscurité	195
IV.2.1.2 Les mesures de capacité	197
IV.2.2 Les mesures optiques	199
IV.2.2.1 Les mesures de pertes internes du guide	199
IV.2.2.2 Les mesures de taux d'extinction et des pertes d'insertion	201
IV.2.2.3 Les mesures de bande passante	202
IV.2.3 Résumé et comparaison des caractéristiques des modulateurs	205
<b>IV.3 Conclusion</b>	<b>208</b>
<b>Bibliographie</b>	<b>209</b>
<b>CONCLUSION</b>	<b>211</b>
<b>LISTE DES PUBLICATIONS</b>	<b>215</b>
<b>RESUME</b>	<b>217</b>
<b>ABSTRACT</b>	<b>219</b>





***INTRODUCTION***



Depuis l'avènement des fibres optiques en verre de silice et la commercialisation d'amplificateurs optiques construits à partir des mêmes fibres dopées par de l'Erbium [1], nous avons vu apparaître la possibilité d'utiliser une bande passante potentielle de communication de quelques 3.8 THz sur des dizaines de milliers de kilomètres sans atténuation globale [2], dans une fenêtre de longueur d'onde de 30 nm entre 1.53  $\mu\text{m}$  et 1.56  $\mu\text{m}$  correspondant au minimum d'absorption des fibres optiques monomodes actuelles dans l'infrarouge (0.2 dB/km à 1.55  $\mu\text{m}$ ). Cette bande passante colossale représente la possibilité de véhiculer environ 5 millions de connections Internet rapide.

Aujourd'hui l'exploitation d'une telle bande passante, dans le cadre de transmissions optiques non multiplexées en longueur d'onde, est encore limitée par les composants d'extrémité, à savoir les émetteurs et récepteurs de l'onde électromagnétique très haute fréquence – le flux lumineux – transmettant l'information et circulant dans la fibre. Différents couples émetteurs/récepteurs peuvent être envisagés selon la manière dont l'onde lumineuse est modulée : en intensité, en phase, en fréquence ou en une combinaison des précédents, mais la méthode la plus simple est a priori la transmission de données binaires par le contrôle tout ou rien de la puissance du flux lumineux. Le récepteur fonctionne alors en détection directe et l'émetteur en modulation d'intensité.

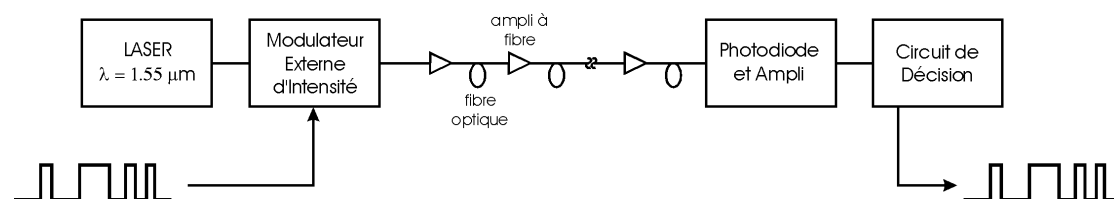
Actuellement le point faible de ce type de système de transmission est l'émetteur, qui nous intéressera exclusivement dans le cadre de ce travail. Le laser à semi-conducteur permet la modulation de l'intensité lumineuse par le contrôle de sa tension de commande. La bande passante de tels lasers dépasse aujourd'hui quelques 30 voire 40 GHz [3] ; cependant l'information véhiculée par la puissance lumineuse se perd rapidement le long de la fibre optique. L'origine de cette dégradation provient à la fois des caractéristiques du laser semi-conducteur et de celles de la fibre optique car la dispersion chromatique contribue à transmettre l'information à des vitesses légèrement différentes selon la longueur d'onde de la lumière utilisée. Ainsi deux signaux véhiculés par des porteuses dont l'écart en longueur d'onde est  $\Delta\lambda$  (en nm) vont arriver en bout de fibre avec un décalage temporel  $\tau$  (en ps), tel que :

$$\tau = D \Delta\lambda L \quad \text{Eq. 1}$$

où  $L$  est la longueur (en km) de la fibre et  $D$  la dispersion chromatique (ps/nm/km). Or la variation de la tension de commande d'un laser semi-conducteur n'a pas pour seul effet la variation de puissance du flux lumineux émis, mais engendre aussi une variation de la longueur d'onde [4], appelée en anglais *chirp*, en français : glissement de fréquences. En conséquence, la largeur de raie du spectre d'émission du

laser modulé est considérablement augmentée par rapport au spectre du laser continu. Donc, si le décalage temporel provoqué par l'effet de la dispersion chromatique sur la largeur de raie du laser modulé devient important par rapport au temps du bit, alors l'information transmise est brouillée [5,6]. C'est le cas aujourd'hui pour les transmissions longues distances par lasers directement modulés [3,7].

En conséquence, pour obtenir un spectre d'émission en modulation d'intensité proche de celui du laser en fonctionnement continu et ainsi augmenter les distances de transmission sans amplification, il faut employer un modulateur externe. Celui-ci contrôle la puissance du flux lumineux et n'engendre qu'un faible *chirp* en comparaison d'un laser directement modulé [7]. La figure 1 représente la configuration simplifiée d'une ligne de transmission non multiplexée pour les télécommunications utilisant le couple laser/modulateur externe comme émetteur. C'est cette configuration qui est aujourd'hui utilisée et capable pour les communications longues distances à débit important de commutation par voie (supérieur à 10 GBit/s) [8] et surtout pour des transmissions fortement multiplexées en longueur d'onde ou/et temporellement [9].



*Fig. 1 : Configuration typique d'un système de transmission de données binaires par modulation externe du flux lumineux d'un laser semi-conducteur fonctionnant en régime continu. La ligne est constituée par une alternance de fibres monomodes et d'amplificateurs optiques à fibre dopée Erbium.*

Il existe une grande variété de moyens pour moduler la puissance d'un flux lumineux de faisceaux libres sur banc optique : modulateur photo-élastique ou acousto-optique, modulateur Pockels (effet électro-optique linéaire) ou Kerr (effet électro-optique quadratique). Ces dispositifs ne sont cependant pas employés dans le domaine des télécommunications en configuration d'onde guidée où l'effet électro-optique sera beaucoup plus efficacement exploité [10]. Un grand nombre de modulateurs externes pour les télécommunications tire profit de l'effet électro-optique de matériaux tels que le Niobate de Lithium ( $\text{LiNbO}_3$ ) dans des dispositifs en onde guidée [11]. L'utilisation des effets électro-absorbants dans les semi-conducteurs III-V pour des modulateurs en onde guidée est une autre solution envisageable [12]. La réalisation de tels modulateurs a été rendue possible par les progrès réalisés dans les techniques de dépôt de couches minces (épitaxie) sur substrat InP. Ainsi, la croissance

de diverses couches cristallines de semi-conducteur dont l'énergie de bande interdite correspond environ à 1.55  $\mu\text{m}$  (800 meV), en particulier des systèmes de matériaux de la filière (P) tel que  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_y\text{P}_{1-y}$  ou de la filière (Al) tel que  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_y\text{As}_{1-y}$ , a permis la réalisation de tels composants. C'est bien la possibilité d'intégration monolithique du laser et du modulateur externe qui est la force motrice de cette approche, car elle entraîne une simplification des procédés, un accroissement des performances, notamment par la réduction des pertes de couplage optique et l'augmentation des distances de communication sans amplification [14]. D'autre part cela s'intègre aussi dans une optimisation des coûts de mise en œuvre des réseaux de télécommunication.

Il existe trois façons différentes de réaliser des modulateurs électro-absorbants (MEA) sur substrat de Phosphure d'Indium (InP). Même si fondamentalement toutes utilisent un guide d'onde monomode en arrête : deux d'entre elles sont dites *rubans* [13,14] et la troisième est dite *enterrée* [15], chacune présentant des performances assez différentes (ces trois techniques de fabrication sont amplement détaillées dans le Chapitre II). Toutefois, il semble que la technique enterrée soit aujourd'hui la plus performante car elle permet entre autre d'optimiser le couplage optique avec une fibre en sortie de composant, d'augmenter la dissipation thermique dans le composant, et enfin de façon générale d'améliorer sa robustesse.

La technique enterrée est cependant difficile à maîtriser et fait l'objet de l'étude de ce mémoire. En effet, un modulateur enterré nécessite, comme son nom l'indique, « l'enterrement » d'un guide d'onde (ruban) semi-conducteur réalisant la modulation d'intensité lumineuse et transportant l'information optique. Cet enterrement peut être réalisé par épitaxie dite « sélective » d'une couche de Phosphure d'Indium semi-isolant (InP-SI) par Epitaxie en Phase Vapeur aux Hydrures (HVPE ou Hydride Vapour Phase Epitaxy) ou Epitaxie en Phase Vapeur aux OrganoMétalliques assistée Chlore (MOVPE-Cl ou MetalOrganic Vapour Phase Epitaxy).

La MOVPE et la HVPE utilisent des précurseurs de croissance des éléments III de type organométallique et chloré respectivement. Dans le cas de la HVPE, les molécules  $\text{InCl}$  ou  $\text{GaCl}$  présentes lors de la croissance sont très volatiles aux températures usuelles, de telle sorte que les réactions impliquant ces molécules chlorées sont réversibles. C'est ce qui confère à la croissance son caractère « proche équilibre ». La HVPE est donc intrinsèquement sélective. Cependant les morphologies de croissance sont difficiles à maîtriser et présentent souvent de fortes densités de défauts macroscopiques (quelques dizaines voire centaines de  $\mu\text{m}$  de diamètre). La MOVPE classique, i.e sans assistance Chlore, permet d'obtenir de bonnes morphologies de croissance mais n'offre pas la même souplesse d'utilisation que la HVPE pour les applications d'épitaxie sélective du fait de l'adsorption quasi-

irréversible des précurseurs organométalliques. La MOVPE assistée Chlore constitue donc une alternative car elle permet d'introduire des processus locaux d'adsorption et de désorption à l'équilibre.

Il y a une dizaine d'années, le laboratoire d'Alcatel OPTO+ possédait les deux techniques. Seulement, pour des raisons d'évolutivité des bâtis MOVPE (possibilité d'effectuer des épitaxies sur plusieurs substrats en simultané ou automatisation des procédés de croissance), les équipements HVPE ont été abandonnés car ils ne permettaient pas l'industrialisation des procédés. D'autre part, entre la HVPE et la MOVPE, les applications étaient sensiblement identiques (essentiellement des reprises d'épitaxie), néanmoins la MOVPE permettait en plus de réaliser des structures complètes, à défaut de la HVPE.

Pour toutes ces raisons qui ont conduit et suite au besoin croissance de réalisation de modulateurs électroabsorbants pour des débits supérieurs à 40 Gbits/s, OPTO+ (le laboratoire de recherche d'Alcatel) a étendu son effort à l'étude et au développement d'un savoir-faire d'enterrement de rubans semi-conducteurs par épitaxie sélective MOVPE assistée Chlore de couches d'InP semi-isolant sur substrat InP.

C'est au travers d'un partenariat avec le Heinrich-Hertz-Institut (HHI) de Berlin qu'OPTO+ a développé ce savoir-faire, qui pourra être appliqué à d'autres types de composants optoélectroniques que les seuls modulateurs électro-absorbants. En effet, la réduction attendue de la résistance thermique des composants permet d'envisager de travailler sans refroidissement externe. La simplification de mise en œuvre qui s'ensuit devient particulièrement attractive dans la perspective de l'industrialisation des composants.

Chronologiquement, j'ai passé deux ans à Berlin au sein du HHI pour réaliser l'étude et le développement de la MOVPE assistée Chlore appliquée à la réalisation de modulateurs électro-absorbants sur substrat InP. Au cours de cette période, nous avons validé un procédé d'enterrement de rubans semi-conducteur par InP semi-isolant, autrement appelé « reprise d'épitaxie » et avons testé la faisabilité de cette technique sur des modulateurs développés par OPTO+. Au cours de la dernière année, une partie de mon travail a consisté à transférer ce procédé de reprise sur un équipement d'OPTO+, similaire à celui du HHI, et modifié en conséquence pour ce type d'application.

Ce mémoire présente le travail de recherche effectué. Dans un premier temps, nous allons nous intéresser à l'étude et au développement de la MOVPE sélective assistée Chlore pour la réalisation de modulateurs électro-absorbants sur substrat InP.

Dans un deuxième temps, nous étudierons la croissance par MOVPE assistée Chlore de couches semi-isolantes fortement résistives d'InP et nous l'appliquerons sur des modulateurs électro-absorbants pour la valider.

Dans un troisième temps et suite à la mise en évidence d'un problème de fuites électriques sur les modulateurs électro-absorbants, nous avons dû investiguer un procédé de nettoyage de « l'interface de reprise » et l'appliquerons sur de nouvelles puces de test créées à cet effet. Les résultats de l'étude sont présentées au chapitre III.

Enfin, les performances électro-optiques de modulateurs enterrés de la filière (P) et de la filière (Al) réalisés par MOVPE sélective assistée Chlore avec et sans traitement de l'interface de reprise seront déterminées.



## **Bibliographie**

- [1] S.B. Poole, D.N. Payne, N.E. Fermann :  
***Fabrication of low-loss optical fibres containing rare-earth ions***  
Electron. Lett., Vol. 21 (7), p. 738, 1985
- [2] S. Akiba, K. Goto, S. Yamamoto, H. Wakabayashi :  
***Recent Progress of Transoceanic Optical Amplifier Transmission System***  
Digest of 18<sup>th</sup> European Conference on Optical Communication, vde-verlag  
Berlin, 1992, Vol. 2, p. 719
- [3] O. Kjebon, M.N. Akram, R. Schatz :  
***40 GBit/s transmission experiment using directly modulated 1.55  $\mu$ m DBR lasers***  
15<sup>th</sup> International Conference on Indium Phosphide and Related Materials  
(IPRM), Santa-Barbara, USA, May 2003, p. 495-498
- [4] T.L. Koch, J.E. Bowers :  
***Nature of wavelength chirping in directly modulated semiconductor lasers***  
Electron. Lett., 1984, Vol. 20 (25/26), p. 1038
- [5] F. Koyoma, Y. Suematsu :  
***Analysis of Dynamic Spectral Width of dynamic-single-mode (DSM) lasers and related transmission bandwidth of single-mode fibres***  
IEEE J. Quantum Electron., 1985, Vol. QE-21 (4), p. 292
- [6] B.W. Hakki :  
***Evaluation of transmission characteristics of chirped DFB lasers in Dispersive optical fibre***  
IEEE J. Lightwave Technol., 1992, Vol. LT-10 (7), p. 964
- [7] C.R Doerr, R. Monnard :  
***Method for improving transmission distance of directly modulated lasers for WDM systems***  
24<sup>th</sup> European Conference on Optical Communication (ECOC), Madrid, Spain, 1998, Proceedings, p. 281-282
- [8] M. Schmidt, M. Witte, F. Buchali, E. Lach, E. Le Rouzic, S. Salaün, S. Vorbeck, R. Leppla :  
***8x170 Gbit/s DWDM field transmission experiment over 430 km SSMF using adaptive PMD compensation***  
30<sup>th</sup> European Conference on Optical Communication (ECOC), Stockholm, Sweden Post-Deadline Papers, 2004, p. 4-5
- [9] H.F. Chou, J.E Bowers, D.J. Blumenthal :  
***Compact 160-GBit/s add-drop multiplexer with a 40-GBit/s base rate using electroabsorption modulators***  
Photonics technol. Lett., Vol. 16, No. 6, June 2004, p. 1564-1566

- 
- [10] L. Rivière, R. Guglielmi, A. Carencio :  
***Single-mode fibre pigtailed 1.5  $\mu\text{m}$  fast electro-optic modulator***  
Digest of 4<sup>th</sup> International Conference on Integrated Optics and Optical Fiber Communications, Tokyo, 1983
- [11] E. Bigan :  
***Etudes des effets d'électro-absorption en onde guidée pour la modulation d'intensité lumineuse à 1.55  $\mu\text{m}$***   
Thèse de Doctorat de l'Université de Paris-Sud, 1991
- [12] J.T. Gallo, R. Whiteman :  
***Optical modulators for fibre systems***  
Gallium Arsenide Integrated Circuit (GaAs IC) Symposium, 2003, 25th Annual Technical Digest, 9-12 Novembre, p. 145-148
- [13] R. Weinmann, D. Baums, U. Cebulla, H. Haisch, D. Kaiser, E. Kühn, E. Lach, K. Satzke, J. Weber, P. Weidemann, E. Zielinski :  
***Polarization-independent and ultra-high bandwidth electroabsorption modulator in multiquantum-well deep-ridge waveguide technology***  
Photonics technol. Lett., Vol. 8, No. 7, July 1996, p. 891-893
- [14] M. Le Pallec, C. Kazmierski, E. Vergnol, S. Perrin, J.G. Provost, P. Doussi  re, G. Glastre, D. Carpentier, S. Fabre :  
***New integrated buried laser-ridge modulator with identical active layer***  
Photonics technol. Lett., Vol. 15, No. 3, March 2003, p. 362-364
- [15] D.G. Moodie, P.J. Cannard, A.J. Dann, D.D. Marcenac, C.W. Ford, J. Reed, R.T. Moore, J.K. Lucek, A.D. Ellis :  
***Low polarisation sensitivity buried heterostructure electroabsorption modulators for ultra high speed networks***  
23<sup>th</sup> European Conference on Optical Communication (ECOC), 22-25 September 1997, No. 448, p. 171-174



***CHAPITRE I***  
**EPITAXIE SELECTIVE ASSISTEE PAR  
TERTIO-BUTYLE DE CHLORE (TBCI)**



<b>I. EPITAXIE SELECTIVE PAR MOVPE ASSISTEE PAR TERTIO BUTYLE DE CHLORE</b>	<b>13</b>
<b>I.1 Le choix de la MOVPE sélective</b>	<b>13</b>
I.1.1 Introduction à l'épitanie	13
I.1.2 Les différentes techniques d'épitanie	15
I.1.2.1 La LPE	15
I.1.2.2 La VPE	16
I.1.2.3 La MBE	19
I.1.2.4 La GSMBE	21
I.1.2.5 La CBE	22
I.1.3 La MOPVE : description et avantages	24
I.1.4 La MOVPE sélective	29
<b>I.2 Le Chlore et la MOVPE sélective</b>	<b>34</b>
I.2.1 La planarisation	34
I.2.2 L'ajout de Chlore dans la MOVPE sélective	36
I.2.3 Les différents précurseurs chlorés	37
I.2.4 Le Tertio-Butyle de Chlore (TBCl)	38
I.2.5 Les bâtis MOVPE de l'étude	39
I.2.5.1 Le bâti MOVPE monowafer AIXTRON 200	39
I.2.5.2 Les modifications du bâti MOVPE	41
<b>I.3 Réalisation de couches d'InP par MOVPE sélective assistée TBCl</b>	<b>42</b>
I.3.1 L'influence du TBCl sur la croissance sur substrat non structuré	43
I.3.1.1 L'influence du TBCl sur la surface de croissance	44
I.3.1.2 L'influence du TBCl sur la vitesse de croissance	45
I.3.1.3 L'influence du TBCl sur le dopage résiduel	47
I.3.2 La MOVPE assistée Chlore sur substrat gravé et masqué	49
I.3.2.1 L'influence de la température sans addition de TBCl	51
I.3.2.2 L'influence de la pression sans addition de TBCl	54
I.3.2.3 L'influence du TBCl	56
I.3.2.4 L'influence de la hauteur et de la forme du ruban	60
I.3.3 Optimisation de la planarisation	63
I.3.4 Reprise d'épitanie planarisante sur ruban modulateur à base de GaInAsP et d'AlGaInAs	65
<b>I.4 Conclusion</b>	<b>67</b>
<b>Bibliographie</b>	<b>68</b>

Fig. I-1 : Orientation d'un substrat de Phosphure d'Indium selon la norme Europe-Japon. ....	14
Fig. I-2 : Schéma de principe d'un réacteur LPE. Les bains de précurseurs sont déplacés devant le substrat dans le cas (a) et le substrat est déplacé en face de chacun des bains dans le cas (b). ....	16
Fig. I-3 : Schéma d'un réacteur HVPE : les précurseurs d'éléments V sont gazeux de type PH <sub>3</sub> et AsH <sub>3</sub> , alors que les précurseurs d'éléments III sont des solides liquéfiés transportés par le gaz vecteur HCl sous forme de III-Cl. ....	18
Fig. I-4 : Schéma de principe d'un réacteur MBE. ....	20
Fig. I-5 : Schéma de principe d'un réacteur CBE. ....	23
Fig. I-6 : Schéma de principe d'un réacteur MOVPE. ....	25
Fig. I-7 : Vitesse de croissance du GaAs en fonction de la température de croissance du substrat [I.21] ....	26
Fig. I-8 : Schéma du modèle de la couche limite. ....	27
Fig. I-10 : Schéma de principe d'une reprise d'épitaxie MOVPE de façon sélective sur un substrat possédant des rubans gravés et masqués par un diélectrique. ....	29
Fig. I-11 : Schéma de principe d'une reprise d'épitaxie MOVPE aux alentours d'un masque diélectrique. ....	30
Fig. I-12 : Images prises au Microscope Electronique à Balayage de rubans d'InP de 1 µm de large et 3 µm de hauteur recouvert d'un masque de Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> de 250 nm d'épaisseur après reprise MOVPE. Les deux images représentent le même ruban à différents endroits sur le substrat repris. ....	31
Fig. I-13 : Schéma de principe d'un dépôt de métal sur une surface plane dont les ouvertures sont définies par lithographie. ....	32
Fig. I-14 : Schémas représentatifs des difficultés observables dans le cas d'une lithographie sur surface présentant un relief irrégulier. ....	33
Fig. I-15 : observation de la planarisation d'une reprise MOVPE sur ruban masqué. ....	34
Fig. I-16 : Schéma de principe d'un bâti MOVPE monowafer de type AIXTRON 200. ....	40
Fig. I-17 : Schéma de principe d'une ligne de TMIn avec son bulleur (liquide ou solide) de précurseur MOVPE. ....	40
Fig. I-18 : Schéma du module de dilution de la ligne TBCl. ....	41
Fig. I-19 : Schéma de la modification de la tête du réacteur MOVPE d'OPTO+. ....	42
Fig. I-21 : Evolution de la morphologie de surface de couches d'InP épitaxiées à 635°C – 100 mbar sans (a) et avec (b et c) ajout de TBCl. ....	45
Fig. I-22 : Evolution de la morphologie de surface de couches d'InP épitaxiées à 670°C – 20 mbar et 100 mbar sans (a) et avec (b et c) ajout de TBCl. ....	45
Fig. I-23 : Evolution de la vitesse de croissance d'InP en fonction de la teneur en TBCl pour différentes conditions d'épitaxie. ....	46
Fig. I-25 : Profils SIMS du Carbone (a) et du Chlore (b) résiduel dans une couche d'InP épitaxiée en présence de TBCl (b) et avec et sans TBCl (a). ....	48
Fig. I-27 : Images MEB de rubans gravés dans un substrat d'InP de façon humide (a) ou sèche (b et c) pour différentes hauteurs de rubans. Les rubans sont masqués par un diélectrique (Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> ) de 250 nm d'épaisseur. ....	50
Fig. I-28 : Images MEB d'un ruban d'InP de 3 µm de hauteur recouvert par un masque diélectrique (SiN <sub>x</sub> ) de 250 nm d'épaisseur gravé par RIE (a) et repris en MOVPE sans addition de Chlore (b et c). ....	51
Fig. I-29 : Images MEB de différents rubans de 3 µm de hauteur recouverts par 250 nm de Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> sur le même échantillon repris en MOVPE sans addition de TBCl à 620°C – 100 mbar. ....	52

Fig. I-30 : Images MEB de différents rubans de 3 $\mu\text{m}$ de hauteur recouverts par 250 nm de $\text{Si}_3\text{N}_4$ sur le même échantillon repris en MOVPE sans adition de TBCl à 635°C – 100 mbar.	53
Fig. I-31 : Images MEB de rubans de 3 $\mu\text{m}$ de hauteur recouvert par 250 nm de $\text{Si}_3\text{N}_4$ repris en MOVPE sans adition de TBCl à 670°C – 100 mbar.	53
Fig. I-33 : Images MEB d'un ruban de 3 $\mu\text{m}$ de hauteur repris en MOVPE sans adition de TBCl à 670°C – 20 mbar.	54
Fig. I-34 : Images MEB de différents rubans de 3 $\mu\text{m}$ de hauteur sur le même échantillon repris en MOVPE sans adition de TBCl à 700°C – 150 mbar.	55
Fig. I-36 : Images MEB d'un ruban de 3 $\mu\text{m}$ de hauteur repris en MOVPE à 635°C – 100 mbar avec adition progressive de TBCl. Les deux images à MRF TBCl/TMIn = 0 proviennent du même échantillon.	56
Fig. I-37 : Images MEB d'un ruban de 3 $\mu\text{m}$ de hauteur repris en MOVPE à 670°C – 100 mbar avec adition progressive de TBCl.	57
Fig. I-39 : Images MEB d'un ruban de 3 $\mu\text{m}$ de hauteur repris en MOVPE à 670°C – 20 mbar avec adition progressive de TBCl.	59
Fig. I-41 : Images MEB de deux reprises effectuées à 700°C – 100mbar avec MFR TBCl/TMIn = 10 sur des rubans respectivement de 3 $\mu\text{m}$ (a) et 5 $\mu\text{m}$ (b) de hauteur.	60
Fig. I-43 : Images MEB de deux reprises (c et d) effectuées à 670°C – 100mbar avec MFR TBCl/TMIn = 10 sur des rubans gravés de façon humide (a) et sèche (b).	61
Fig. I-47 : Image MEB d'un ruban de 5 $\mu\text{m}$ de haut et 1.5 $\mu\text{m}$ de large repris, à 700°C – 100 mbar avec un MFR TBCl/TMIn = 10, mais dont le chemin initial a changé progressivement de direction cristallographique.	64
Fig. I-48 : Images MEB de rubans de 5 $\mu\text{m}$ de haut et 1.5 $\mu\text{m}$ de large repris à 700°C – 100 mbar avec MFR TBCl/TMIn = 10 effectuée sur équipement HHI (a) et sur équipement OPTO+ (b).	64
Fig. I-49 : Images MEB de rubans de 5 $\mu\text{m}$ de haut et 1.5 $\mu\text{m}$ de large repris à 700°C – 100 mbar avec MFR TBCl/TMIn = 10 sur un modulateur à base de GaInAsP (a) et sur un modulateur à base d'AlGaInAs (b). L'image (c) représentée un agrandissement de la reprise (b).	66



---

Tableau I-9 : Tableau comparatif des différents avantages des techniques précédemment exposées.....	28
Tableau I-20 : Tableau comparatif de la densité de défauts de surface dans différentes conditions de croissance MOVPE, avec et sans Chlore pour la même épaisseur déposée de 3 $\mu\text{m}$ d'InP.....	44
Tableau I-32 : Tableau comparatif des rapports de surcroissances ramenées à la hauteur des rubans en fonction des conditions d'épitaxie. ....	54
Tableau I-35 : Tableau comparatif des rapports de surcroissances ramenées à la hauteur des rubans en fonction des conditions d'épitaxie. ....	55
Tableau I-38 : Tableau comparatif des rapports de surcroissances ramenées à la hauteur des rubans en fonction des conditions d'épitaxie. ....	58
Tableau I-40 : Tableau comparatif des rapports de surcroissances ramenées à la hauteur des rubans en fonction des conditions d'épitaxie. ....	60
Tableau I-42 : Tableau comparatif des rapports de surcroissances ramenées à la hauteur des rubans, pour deux rubans repris à 700°C – 100 mbar et MFR TBCI/TMIn = 10. ....	61

## **I. EPITAXIE SELECTIVE PAR MOVPE ASSISTEE PAR TERTIO BUTYLE DE CHLORE**

Dans ce chapitre, nous nous intéresserons aux différents aspects liés à la réalisation de couches épaisses de Phosphure d'Indium dopées Fer (InP : Fe) par Epitaxie en Phase Vapeur aux OrganoMétalliques (MOVPE) sélective assistée par Tertio-Butyle de Chlore (TBCL). Nous l'appliquerons à la réalisation de composants optoélectroniques, tels que les modulateurs électroabsorbants. Dans un premier temps nous décrirons la MOVPE sélective et ses spécificités. Ensuite nous aborderons l'adjonction de Chlore dans la MOVPE sélective. Dans une troisième partie, nous exposerons les difficultés inhérentes à la croissance de couches épaisses d'InP : Fe sur substrats *non-planaires* dans le but de l'appliquer sur des modulateurs électroabsorbants sur substrat InP.

### **I.1 Le choix de la MOVPE sélective**

#### **I.1.1 Introduction à l'épitaxie**

La découverte des remarquables propriétés physiques des composés semi-conducteurs IV et III-V est à l'origine du formidable essor de la microélectronique et de l'optoélectronique telles qu'on les connaît aujourd'hui. Le Silicium, le Germanium ou les alliages binaires tels que le Phosphure d'Indium ou l'Arséniure de Gallium sont la base de tous nos systèmes électroniques actuels (téléphones portables, ordinateurs, électronique embarquée...). Cependant, le chemin a été long avant d'obtenir des composants microélectroniques ou optoélectroniques tels qu'on les imagine aujourd'hui (transistor, diode...). En effet il faut partir des ressources minières de la Terre pour aboutir à ces composants. L'extraction et le traitement de certains minéraux permettent de réaliser des lingots polycristallins de Silicium ou de Phosphure d'Indium (InP) par exemple. Pour l'InP, la méthode consiste à réaliser un lingot polycristallin très pur et hautement stœchiométrique par refroidissement d'un mélange d'Indium et de Phosphore, obtenu par réaction entre de l'Indium liquide et une vapeur de Phosphore à environ 30 Atm. Cette charge de matériau polycristallin est par suite fondue et recristallisée suivant la structure cristalline d'un germe InP monocristallin qui est tiré progressivement du bain fondu. Cette technique de tirage dite « Czochralski » permet d'obtenir des lingots de bonne qualité cristallographique dans lesquels sont découpés des *substrats*, tranches de faible épaisseur d'environ 300  $\mu\text{m}$  présentant des taux de dislocations inférieurs à  $10^5 \text{ cm}^{-2}$ . Les techniques dites à gradient thermique (Horizontal Gradient Freeze HGF et Vertical Gradient Freeze VGF) sont basées sur le même principe de solidification contrôlée à partir d'un bain, mais les gradients thermiques appliqués étant beaucoup plus faibles que pour la

méthode de Czochralski et permettent de générer des lingots de qualité optoélectronique (taux de dislocations  $< 10^3 \text{ cm}^{-2}$ ).

Les substrats ainsi achevés constituent les supports monocristallins dont l'orientation cristallographique est parfaitement connue (cf. Fig. I-1). Par différentes techniques d'*épitaxie*, on va pouvoir déposer sur ceux-ci et selon la même orientation cristallographique que le substrat, des empilements de couches de matériaux cristallins de composition binaire, ternaire ou quaternaire qui seront le cœur des futurs composants optoélectroniques ou microélectroniques. Ce dépôt de cristal homogène est encore appelé croissance cristalline ou *épitaxie*, du grec « epi » (dessus) et « taxi » (à l'identique, ordonné), terme qui fut proposé en 1928 par les minéralogistes français. La composition de ces alliages doit être choisie de manière à ce qu'il existe un accord de paramètre de maille cristallographique entre le substrat et la couche épitaxiée. Cependant, les déformations cristallographiques engendrées par l'existence d'un désaccord de maille entre la couche et le substrat pourront parfois être mises à profit pour décaler les propriétés du matériau épitaxié. Sans toutefois dépasser certaines limites de contraintes en tension ou en compression que peut supporter l'ensemble de la structure épitaxiée avant rupture.

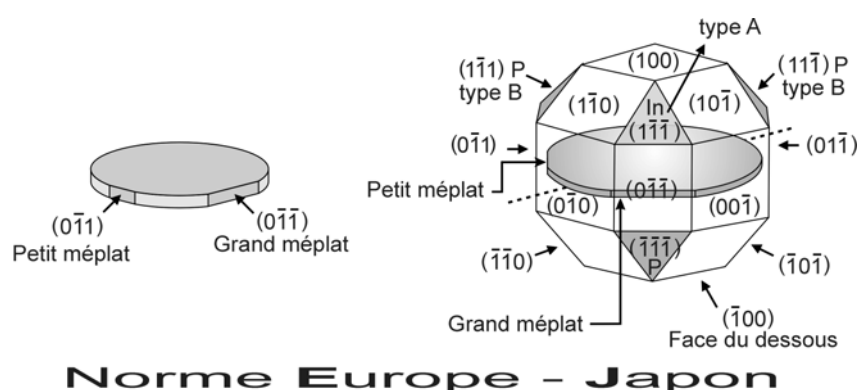


Fig. I-1 : Orientation d'un substrat de Phosphure d'Indium selon la norme Europe-Japon.

Selon les techniques d'épitaxie utilisées, les épaisseurs de couches réalisées peuvent varier de la monocouche atomique à plusieurs dizaines de microns. Lors de la réalisation de substrat ou pendant l'épitaxie, il est aussi possible d'incorporer diverses impuretés atomiques dopantes pour adapter les propriétés électriques des matériaux semi-conducteurs aux besoins des différents dispositifs microélectroniques ou optoélectroniques. La réalisation des composants actuels passe donc par la maîtrise de l'épitaxie.

Il existe un certain nombre de techniques regroupées suivant les familles suivantes :

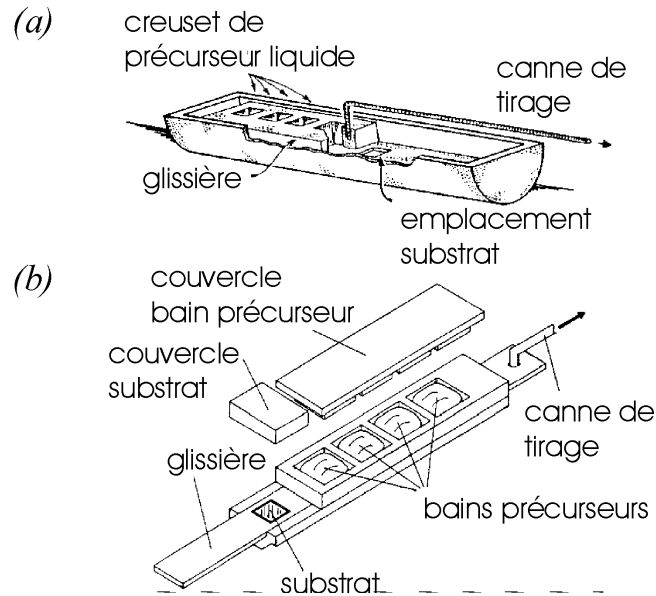
- ❖ L'épitaxie en phase liquide (LPE : Liquid Phase Epitaxy)
- ❖ L'épitaxie en phase vapeur (VPE : Vapour Phase Epitaxy)
- ❖ L'épitaxie par jets moléculaires (MBE : Molecular Beam Epitaxy)
- ❖ L'épitaxie par jets moléculaires aux sources gazeuses (GSMBE : Gas Source Molecular Beam Epitaxy)
- ❖ L'épitaxie par jets chimiques (CBE : Chemical Beam Epitaxy)
- ❖ L'épitaxie en phase vapeur aux organométalliques (MOVPE : Metal Organic Vapour Phase Epitaxy)

### **I.1.2 Les différentes techniques d'épitaxie**

Les différentes familles d'épitaxie ont été développées au fur et à mesure des évolutions technologiques et de l'amélioration de la pureté des matériaux sources et des gaz précurseurs mis en jeu. En effet, les couches épitaxiées sont excessivement sensibles à tout élément contaminant car ce dernier peut jouer le rôle de dopant électrique en son sein. Aujourd'hui, l'état de l'art est suffisamment avancé pour que chacune de ces techniques ait su trouver ses applications privilégiées et en particulier la MOVPE pour la réalisation de composants optoélectroniques et microélectroniques à haute technologie ajoutée.

#### **I.1.2.1 La LPE**

L'épitaxie en Phase Liquide a été une des toutes premières à être développée dans les années 1960 pour la croissance de semi-conducteurs de type III-V. C'est une méthode croissance à l'équilibre thermodynamique qui utilise le phénomène de précipitation d'un liquide en solide. Le processus repose sur la décroissance de la solubilité du soluté dans la phase liquide lorsqu'on abaisse la température du système. La LPE peut être utilisée avec quasiment tous les matériaux de type III-V. Elle permet d'obtenir des couches de très bonne qualité, notamment au niveau électrique avec des niveaux de dopage jamais atteint par les autres techniques d'épitaxie [I.1] et de très faibles concentrations de défaut cristallin. Une relative simplicité technique et un faible coût de mise en œuvre sont ses deux principaux intérêts. La figure I-2 représente le schéma de principe d'un réacteur LPE, où le substrat ou les bains se déplacent pour créer les différentes couches.



*Fig. I-2 : Schéma de principe d'un réacteur LPE. Les bains de précurseurs sont déplacés devant le substrat dans le cas (a) et le substrat est déplacé en face de chacun des bains dans le cas (b).*

En LPE, il est cependant difficile de faire croître des couches très minces ( $< 10$  nm) avec des interfaces abruptes entre les couches à cause des fortes vitesses de croissance et de la re-dissolution partielle de couches. D'autre part, il n'est pas possible d'introduire des contraintes entre les différentes couches. En LPE, tout est accordé cristallographiquement. Certaines hétérostructures sont également interdites, tel qu'InP sur GaInAs par exemple. La planéité de surface épitaxiée aléatoire et les tailles de substrat limitées pour garantir une uniformité de couche en font aussi une technique mal adaptée à la réalisation d'hétérostructures complexes, couramment utilisées dans les composants optoélectroniques actuels.

Malgré toutes ces difficultés la LPE reste encore assez répandue à cause de la qualité électrique des matériaux épitaxiés, qui peut être nécessaire dans certaines applications comme les diodes électroluminescentes par exemple.

### **I.1.2.2 La VPE**

L'épitaxie en phase vapeur (VPE), également développée dans les années 1960, est une méthode basée sur le transport par un gaz vecteur d'espèces gazeuses contenant les éléments III et V jusqu'au substrat monocristallin sur lequel on désire réaliser le dépôt. La croissance s'effectue à partir d'une phase gazeuse de composition déterminée afin de réaliser les alliages voulus dans des conditions de pression et de température contrôlées.

On distingue deux sous familles au sein de la VPE en fonction du type de précurseurs utilisés : l'épitaxie en phase vapeur aux hydrures ou HVPE (Hydride Vapour Phase Epitaxy) et l'épitaxie en phase vapeur aux chlorures ou Cl-VPE (Chloride VPE). Quelle que soit la famille choisie, la réaction de formation du Phosphore d'Indium par exemple reste identique, seul les composés mis en jeu changent. Une troisième sous-famille apparaîtra par la suite : la MOVPE, sensiblement différente des deux précédentes et sur laquelle nous reviendrons en détail.

La Cl-VPE est pourvue de sources liquides de précurseurs d'éléments V tel que le Trichlorure de Phosphore ou d'Arsenic (respectivement  $\text{PCl}_3$  ou  $\text{AsCl}_3$ ) et de source solides de précurseurs d'éléments III tel que l'Indium ou le Gallium, parfois liquides (en fondant ces métaux par chauffage). Les chlorures d'éléments V réagissent avec le gaz porteur  $\text{H}_2$  pour donner du Chlorure d'Hydrogène gazeux ( $\text{HCl}$ ) et des tétramères d'éléments V ( $\text{P}_4$  ou  $\text{As}_4$ ). Le  $\text{HCl}$  interagit alors à haute température avec les sources liquides d'éléments III pour former des chlorures d'éléments III tels que l' $\text{InCl}$  ou le  $\text{GaCl}$  pouvant être transportés par le gaz vecteur jusqu'au substrat. Ainsi dans la Cl-VPE, la source d'éléments V est à la fois le précurseur d'éléments V et le réactant pour donner les chlorures d'éléments III. Le gaz vecteur pousse alors toutes les espèces formées vers le substrat, qui est chauffé à une température plus faible que les sources d'éléments III afin de favoriser la formation du dépôt cristallin. Le réacteur de croissance est chauffé sur toute sa longueur pour assurer la production et le transport des molécules chlorées jusqu'au substrat. Un tel bâti est dit à murs chauds. La croissance se déroule à l'équilibre thermodynamique et permet de réaliser des couches d'une grande pureté de par la qualité des chlorures obtenus par distillation.

Dans le cas de la HVPE, les éléments V sont introduits sous forme d'hydrures de type Phosphine ou Arsine (respectivement  $\text{PH}_3$  ou  $\text{AsH}_3$ ) et les éléments III sont identiques à la Cl-VPE. Un flux supplémentaire de Chlorure d'Hydrogène est alors nécessaire pour réagir avec les sources d'éléments III solides ou liquides. Le reste du dépôt se déroule de façon identique à la Cl-VPE mais avec un avantage certain : l'indépendance entre les flux d'éléments III et V qui confère une souplesse plus importante à la HVPE par rapport à la Cl-VPE.

Les atouts de la VPE sont donc assez similaires à ceux de la LPE. C'est la réversibilité du processus de dépôt, due à la volatilité des chlorures d'éléments III ( $\text{InCl}$  et  $\text{GaCl}$ ) à la température d'épitaxie, qui confère à la Cl-VPE et à la HVPE leur caractère proche de l'équilibre thermodynamique. L'écart à ce dernier est causé par le facteur cinétique principalement dû à la décomposition des précurseurs d'éléments III, et dans une moindre mesure à celle des précurseurs d'éléments V, Phosphine et Arsine qui eux sont décomposés dans leur trajet à l'intérieur du réacteur chauffé [I.2]. Ainsi

l'Arsine se dissocie rapidement en  $As_2/As_4$  gazeux pour des températures supérieures à  $650^\circ C$  [I.3] tandis que la Phosphine nécessite des temps de séjour en zone chauffée plus longs pour assurer une dissociation en molécules  $P_2/P_4$  complète [I.4]. D'autres techniques opèrent loin de l'équilibre thermodynamique du fait de l'irréversibilité des réactions de dépôt. La figure I-3 suivante représente schéma d'un réacteur HVPE.

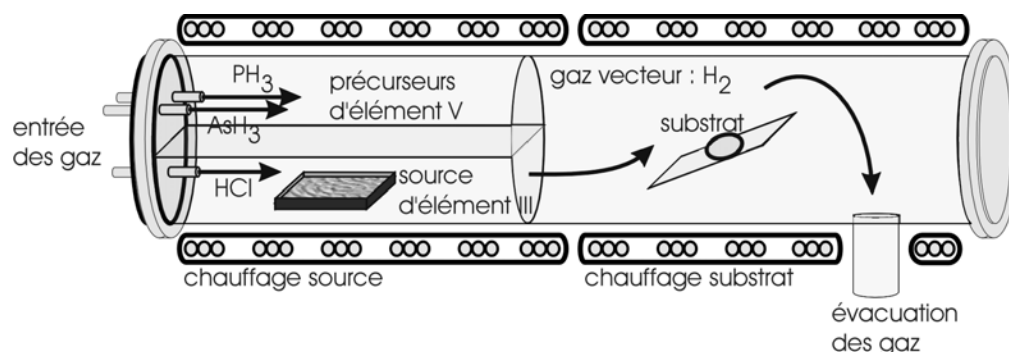


Fig. I-3 : Schéma d'un réacteur HVPE : les précurseurs d'éléments V sont gazeux de type  $PH_3$  et  $AsH_3$ , alors que les précurseurs d'éléments III sont des solides liquéfiés transportés par le gaz vecteur  $HCl$  sous forme de  $III-Cl$ .

La VPE se distingue par deux particularités : la « sélectivité » des dépôts permettant le libre choix de la géométrie des films diélectriques de masquage tant en orientation qu'en rapport d'ouverture/fermeture et la sélectivité d'orientation permettant des croissances selon des directions cristallines particulières. Les vitesses de croissance de la VPE sont principalement déterminées par les flux entrant dans le réacteur. La volatilité des chlorures d'éléments III empêche leur adsorption sur les masques diélectriques contrairement à la surface du substrat et confère ainsi à la VPE un caractère très sélectif. Les différences de vitesse selon les orientations cristallographiques varient en fonction de la température de croissance et de la composition de la phase vapeur. Ceci peut s'avérer très utile dans le cas de dépôt sur substrat présentant un relief [I.5].

La VPE souffre néanmoins des mêmes inconvénients que la LPE en terme de croissance d'empilement de couches alternées très fines (superréseau ou hétérostructures complexes) à cause des fortes vitesses de croissance observées. Les vitesses standard de croissance sont de quelques  $35 \mu m/h$  pour  $InP$  sur substrat  $InP$ , mais on rapporte également  $60 \mu m/h$  pour  $GaInAs$  sur substrat  $InP$ , voire  $170 \mu m/h$  pour  $GaAsP$  sur substrat  $GaAs$  et enfin  $300 \mu m/h$  pour  $GaAs$  sur substrat  $GaAs$  avec une technique VPE basse pression [I.6]. Cette propriété de fortes vitesses de croissance a permis de trouver un domaine d'application industrielle à la VPE, notamment pour la réalisation de diodes électroluminescentes et de quasi-substrats pour la filière  $GaN$  (précurseurs gazeux  $GaCl$  et  $NH_3$ ). D'un autre côté, des vitesses

très faibles de l'ordre de celles de la MBE, soit 1  $\mu\text{m/h}$  pour InP et InAs ont aussi été rapportées permettant la réalisation de puits quantiques [I.7,I.8]. Il s'agit là de résultats uniques qui ne correspondent pas aux conditions standard de dépôt des VPE Chlorures et Hydrures. Dans le cas de la réalisation d'hétérostructures de basse dimensionalité, la Cl-VPE et la HVPE ne peuvent rivaliser avec des techniques qui travaillent loin de l'équilibre thermodynamique, telles que la MBE, la CBE ou la MOVPE qui offrent un bien meilleur contrôle des épaisseurs déposées du fait des très faibles vitesses de croissance intrinsèques de ces techniques. Tout comme la LPE, la VPE ne permet pas d'obtenir des morphologies de haute qualité sur de fortes surfaces du fait de la présence de défauts macroscopiques (quelques dizaines voire centaines de  $\mu\text{m}$  de diamètre) contrairement à la MOVPE par exemple.

### **I.1.2.3 La MBE**

L'épitaxie par jets moléculaires ou MBE consiste à faire interagir, dans une enceinte à très basse pression résiduelle (ultra-vide,  $P < 5 \cdot 10^{-11}$  Torr ou  $P < 6 \cdot 10^{-9}$  Pascal), des flux atomiques ou moléculaires obtenus par évaporation de sources solides ou par injection directe de gaz sur un substrat monocristallin porté à une température appropriée à la croissance épitaxiale. Il n'intervient donc pas de gaz de transport des espèces réactives contrairement au cas de la VPE. Le terme de *jets moléculaires* vient du fait que cette technique d'évaporation sous ultra-vide correspond au régime de l'effusion moléculaire (dite de Knudsen) de la théorie cinétique des gaz. Le libre parcours moyen des atomes ou molécules est largement supérieur à la distance sources-substrat du fait de l'ultravide. Dans ce régime moléculaire, les atomes ou molécules ne subissent aucune interaction avant d'entrer en collision avec la surface du substrat sur laquelle ils trouvent leurs sites d'incorporation après adsorption et diffusion.

Le principe de base de la MBE a été développé par Günther [I.9] à la fin des années cinquante et repose sur la technique des trois températures. Il utilisait un creuset d'arsenic porté à une température  $T_V$  pour maintenir une pression partielle suffisante sur le substrat et un creuset de gallium à la température  $T_{III}$ . Les flux étaient dirigés sur un substrat polycristallin porté à la température  $T_S$ . Le système était disposé dans une enceinte où régnait un vide primaire (cf. Fig. I-4). Grâce à ses expériences, Günther a montré que la croissance de couches fines III-V était possible si on avait la relation :  $T_V < T_S < T_{III}$  et si la température du substrat  $T_S$  était suffisante pour éliminer la condensation de l'excès d'arsenic à sa surface, et pour faciliter le réarrangement des atomes. Cependant Günther n'a pas obtenu un très bon résultat car il ne possédait pas de substrat monocristallin et car le vide de l'enceinte n'était pas assez poussé. Les différents processus qui conduisent à une croissance épitaxiale nécessitent des surfaces non polluées par des impuretés superficielles, ce qui impose



un environnement ultravide. Il faudra attendre les années 1970 avec le développement des techniques de l'ultravide et les travaux de J. Arthur et A. Cho [I.10,I.11] des laboratoires Bell, pour que la technique d'épitaxie par jets moléculaires prenne son essor. Ces derniers ont montré la bonne qualité de la croissance sur des substrats monocristallins d'Arséniure de Gallium (GaAs) dans une enceinte où règne un vide très poussé ( $10^{-10}$  à  $10^{-11}$  Torr).

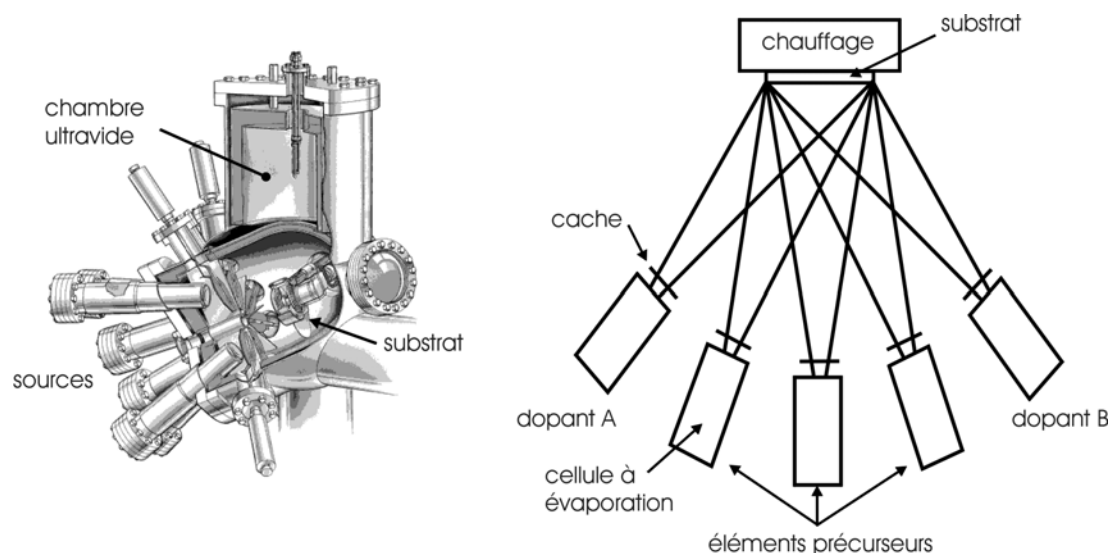


Fig. I-4 : Schéma de principe d'un réacteur MBE.

Une des particularités de la MBE est la faible vitesse de croissance des couches, typiquement 1 à 2  $\mu\text{m/h}$  ce qui correspond à une à deux monocouches par seconde. La vitesse de croissance et par conséquent l'épaisseur de la couche sont contrôlées par une régulation précise des températures des cellules d'évaporation des précurseurs d'éléments III et V (cf. Fig. I-4).

Les précurseurs se trouvent dans des creusets chauffés chacun à leur propre température d'évaporation. Une ouverture de diamètre inférieure au libre parcours moyen des atomes ou des molécules permet d'obtenir un flux d'éléments que l'on dirige vers le substrat. Les flux moléculaires ou atomiques peuvent être rapidement interrompus par l'interposition de caches mécaniques entre les creusets et le substrat. Cette précision dans le contrôle des flux permet la réalisation de profils de composition et de dopage très abrupts et donc la réalisation de superréseaux et d'hétérostructures complexes. La MBE permet aussi la réalisation de couches contraintes cristallographiquement les unes avec les autres par le contrôle précis des épaisseurs déposées (1 monocouche atomique à la seconde). L'environnement ultravide de la MBE permet l'utilisation in-situ d'outils de caractérisation et de contrôle à l'échelle atomique, telles que la diffraction d'électrons de haute énergie en incidence

rasante (RHEED) et la microscopie à effet tunnel. La sécurité du procédé MBE lié à l'utilisation de sources élémentaires constitue un certain avantage, car la faible quantité de précurseurs nécessaire permet l'utilisation de pompage statique sans évent à l'aide de pompes ioniques ou cryogéniques. En effet, celles-ci sont beaucoup moins fragiles que les pompes turbomoléculaires et n'engendrent aucun rejet à l'extérieur de la chambre.

En contre partie, la MBE est moins bien adaptée que la MOVPE et surtout que la HVPE à la croissance de couches épitaxiales « épaisses », supérieures à quelques microns. Ceci est dû aux faibles vitesses de croissance et à la croissance de matériaux à forte énergie de cohésion due aux faibles températures de croissance. Cet aspect existe en particulier lorsqu'une forte pression d'un élément source est nécessaire, c'est la limite du régime de jets moléculaires. En effet, si le caractère fortement hors d'équilibre de la MBE permet par exemple de pouvoir obtenir des phases métastables, il favorise généralement la formation de défauts cristallographiques ou/et l'incorporation d'impuretés résiduelles. La MBE n'est par essence pas sélective ce qui limite les possibilités de l'utiliser seule pour la réalisation de composants « enterrés ». Dans ce cas, elle a donc besoin d'être combinée avec une autre technique.

#### **I.1.2.4 La GSMBE**

L'utilisation de sources élémentaires dans la MBE ne permet pas de réaliser une épitaxie localisée sur substrat partiellement masqué dans des conditions standard de croissance. Un dépôt polycristallin se formerait sur le diélectrique, ainsi seules des conditions particulières permettent d'obtenir une bonne sélectivité : haute température [I.12] ou flux d'hydrogène atomique [I.13]. La croissance de semi-conducteurs à base de Phosphore n'a été possible en MBE que tardivement du fait de la difficulté de maîtriser les sources de Phosphore solide, ceci étant dû au faible coefficient de collage de l'espèce tétramère  $P_4$  majoritairement évaporée. L'Arsenic était cependant moins problématique. Le contrôle de flux d'éléments V par régulation de température d'évaporation n'était pas assez fiable pour réaliser la croissance reproductible d'alliages comprenant plusieurs éléments V gazeux [I.14].

Pour pallier cette difficulté majeure de l'épitaxie d'alliages de phosphures, une technique de croissance voisine a été développée, employant des précurseurs gazeux pour les éléments V. Ainsi en 1974, Morris et Fukui ont créé la GSMBE ou l'épitaxie par jets moléculaires aux sources gazeuses (Gas Source Molecular Beam Epitaxy). Elle utilise comme gaz d'éléments V des hydrures (Arsine et Phosphine) pré-craqués à haute température pour former majoritairement l'espèce dimère  $P_2$  ou  $As_2$  à fort coefficient de collage. Ceci a permis la croissance et le contrôle de composition d'alliages d'éléments V. Cependant, l'utilisation de gaz impose un pompage

dynamique et donc des rejets vers l'extérieur, mais permet une régulation des flux beaucoup plus précise. Cette technique a donc principalement été développée pour l'épitaxie de la famille de matériaux  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_y\text{P}_{1-y}$  sur InP [I.15] et son champ d'application s'agrandira rapidement à d'autres familles de matériaux à base notamment d'Azote dilué et d'Aluminium.

La GSMBE est aujourd'hui largement utilisée dans la réalisation de composants optoélectroniques pour sa capacité à épitaxier des couches aux interfaces abruptes et de composition complexe (hétérostructures, couches contraintes...). Seulement, au même titre que la MBE, elle n'est pas capable de sélectivité.

### **I.1.2.5 La CBE**

Entre temps, a été créée l'épitaxie par jets chimiques ou CBE, pour Chemical Beam Epitaxy. C'est une technique de croissance ultra-vide et donc basse température comme la MBE ou la GSMBE. Cependant, à la différence des précédentes, elle utilise les mêmes types de précurseurs que la MOVPE, c'est à dire des composés organométalliques pour les éléments III (TriMéthyl-Indium : TMIn, TriEthyl-Gallium : TEGa) et des hydrures pour les éléments V (Phosphine :  $\text{PH}_3$ , Arsine :  $\text{AsH}_3$ ).

La CBE est souvent considérée comme résultante de l'évolution de la MBE et de la MOVPE. L'idée d'utiliser des organométalliques comme précurseurs d'éléments III dans un bâti de MBE est apparue avec Vodjani [I.16] et Veuhoff [I.17] en 1981 avec la croissance de couche de GaAs sous flux de TriMéthyl-Gallium (TMGa) et d'Arsine ( $\text{AsH}_3$ ). Malheureusement, les dopages résiduels obtenus étaient trop élevés. Ceci était alors dû à une forte incorporation de Carbone. En 1984 Pütz [I.18] et Tsang [I.19] améliorèrent considérablement la qualité des couches épitaxiées en utilisant du TriEthyl-Gallium (TEGa). Et c'est Tsang qui donna le nom de « Chemical Beam Epitaxy » à cette technique pour souligner la présence de réactions chimiques à la surface du substrat.

En CBE, les précurseurs gazeux sont injectés dans la chambre de croissance sous ultra-vide. Pour se décomposer, les hydrures doivent être préalablement craqués à haute température (800-900°C). On obtient un jet de particules dimères de Phosphore ou d'Arsenic très stable dirigé vers la surface du substrat. Les éléments III quant à eux moins stables, se pyrolysent au contact du substrat en libérant les atomes d'élément III qui cristalliseront en présence des éléments V. La décomposition thermique des éléments III s'effectue en plusieurs étapes, selon l'énergie de liaison entre l'atome d'élément III et les différents groupements hydrocarbures. Contrairement à la MBE et la GSMBE, la composition des alliages par CBE est fortement dépendante de la

température du substrat. La figure I-5 suivante représente le schéma de principe d'un système CBE.

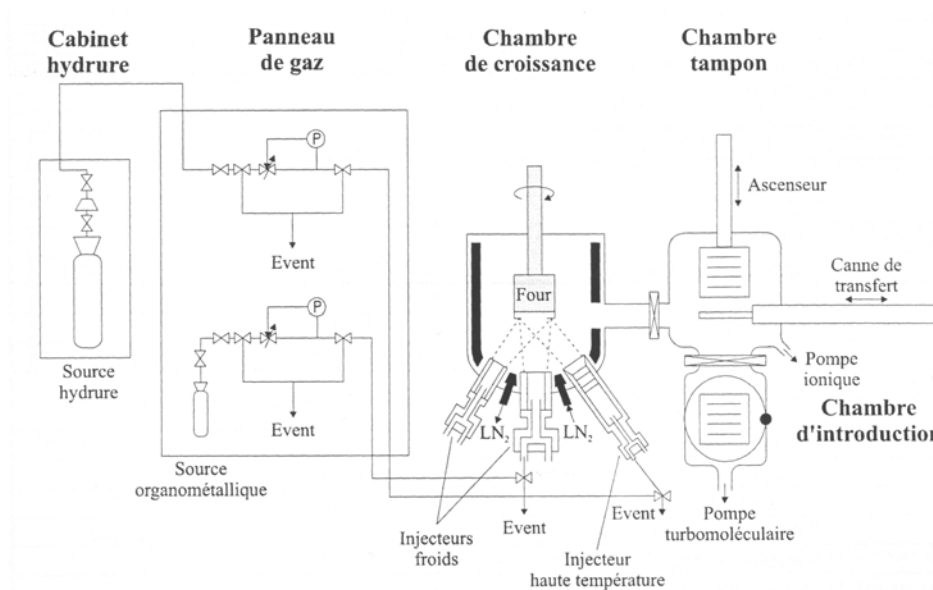


Fig. I-5 : Schéma de principe d'un réacteur CBE.

L'utilisation de sources gazeuses ouvre un large éventail de précurseurs potentiellement utilisables. Ces sources se trouvant à l'extérieur du bâti, elles peuvent être facilement remplacées sans remise à l'air de celui-ci. En effet, la présence d'espèces contaminatrices, comme l'Oxygène et le Carbone dans les réacteurs ultravides MBE, GSMBE ou CBE est très pénalisante. Pour des éléments tels que l'Aluminium et le Phosphore, les oxydes natifs formés par interaction avec l'Oxygène par exemple sont extrêmement stables et créent des sources de contamination dans le bâti. Ainsi, après chaque opération nécessitant une mise à l'air du réacteur; il faut étuver pendant longtemps et à haute température.

Contrairement à la MBE, la régulation des éléments III ou V provenant des sources élémentaires solides ne dépend pas du niveau de remplissage de la source, car les précurseurs sont gazeux en CBE. La CBE ne nécessite pas non plus l'utilisation d'un gaz vecteur pour l'acheminement des précurseurs sur la surface du substrat du fait de l'ultravide et permet tout comme la MOVPE de faire des croissances sélectives. Le temps de réponse très court des systèmes de régulation de débit ou de pression permet des variations quasi-instantanées de flux sur la surface du substrat et donc la maîtrise des compositions et dopages d'hétérostructures complexes.

Cependant la CBE est, comme la MBE, une technique chère car elle a besoin d'un système de pompage ultravide qui de surcroît rejette de la matière du fait du caractère dynamique de la CBE. La haute toxicité de ces rejets d'hydrures exige donc

l'installation d'un système performant de recyclage et la mise en place de règlements sécuritaires forts, au même titre que la MOVPE.

### **I.1.3 La MOPVE : description et avantages**

La technique d'Épitaxie en Phase Vapeur à partir de composés OrganoMétalliques (MOVPE) a été introduite à la fin des années 60 par H Manasevit [I.20]. Durant les années 1969-1975 Manasevit a réussi à épitaxier par cette technique à peu près tous les semi-conducteurs III-V et II-VI. La MOVPE utilise les propriétés de forte dépendance en température de la tension de vapeur des composés organométalliques. Ainsi il est possible d'injecter les précurseurs métalliques par simple barbotage d'hydrogène dans un cylindre métallique maintenu à température fixe dans un bain thermostaté (généralement  $-10^{\circ}\text{C} < T < 30^{\circ}\text{C}$ ). Le réacteur d'épitaxie nécessite une seule zone régulée en température où se produit à la fois la dissociation de la molécule organométallique (pour libérer l'atome métallique), la décomposition d'une molécule d'hydruure qui fournit l'atome du groupe V ou VI et le dépôt sur substrat.

La MOVPE repose sur le transport d'espèces chimiques sous forme gazeuse jusqu'au substrat porté à haute température ( $500^{\circ}\text{C}$  à  $1100^{\circ}\text{C}$  selon les matériaux). Les matériaux déposés ont un paramètre de maille cristallographique voisin de celui du substrat, ce qui permet de conserver l'alignement des sites des atomes et le caractère monocristallin de la structure réalisée. En MOVPE, la pression à l'intérieur du réacteur se situe entre 1000 et 10 hPa. Le transport des gaz réactifs s'effectue donc dans un régime visqueux et la croissance a lieu par décomposition des organométalliques à la surface du substrat. Si la pression est réduite en dessous de  $10^{-2}$  Pa, comme c'est le cas en MBE, le transport des gaz devient moléculaire.

Les précurseurs de la MOVPE sont principalement des hydruures pour les éléments V gazeux et des organométalliques pour les éléments III. On retrouve par exemple la Phosphine et l'Arsine pour les précurseurs V et le Triméthyl-Indium ou TriEthyl-Gallium pour les précurseurs III. Des impuretés peuvent être ajoutées dans les couches épitaxiées. En MOVPE, elles sont issues de la décomposition de nombreux précurseurs, tel que le Silane ( $\text{SiH}_4$ ) pour le dopage de type  $n$  ou le DiEthyl-Zinc pour le dopage de type  $p$  dans le Phosphure d'Indium par exemple. Le Ferrocène permet également d'incorporer du Fer dans le Phosphure d'Indium. Le Fer est un métal de transition et jouera donc un rôle semi-isolant dans l'InP (on reviendra précisément sur ce caractère dans le chapitre II).

Les éléments V gazeux  $\text{AsH}_3$  et  $\text{PH}_3$  sont stockés dans des bouteilles sous pression hors du réacteur et souvent même du bâtiment d'épitaxie à cause de leur caractère hautement inflammable et toxique. Par exemple, la Phosphine s'enflamme

instantanément au contact de l'air, et son inhalation peut s'avérer létale pour une dose unique inférieure à 50 ppm en concentration dans l'air. Dans le cas de l'Arsine, la dose létale est de seulement 3 ppm en concentration dans l'air.

Les précurseurs organométalliques sont quant à eux solides ou liquides à température ambiante ce qui permet de les avoir à disposition dans des containers de petite taille simple d'utilisation (bulleur ou *bubbler* en anglais). En MOVPE, les précurseurs sont transportés vers le substrat par un gaz vecteur : l'Hydrogène ( $H_2$ ) ou l'Azote ( $N_2$ ). Ils n'interagissent les uns avec les autres que lorsqu'ils rentrent dans la zone « chaude », c'est à dire au-dessus du substrat, comme représenté sur la figure I-6. La température permet de les dissocier en particules monoatomiques (par exemple en atomes d'In ou de P) qui participeront à la croissance par épitaxie.

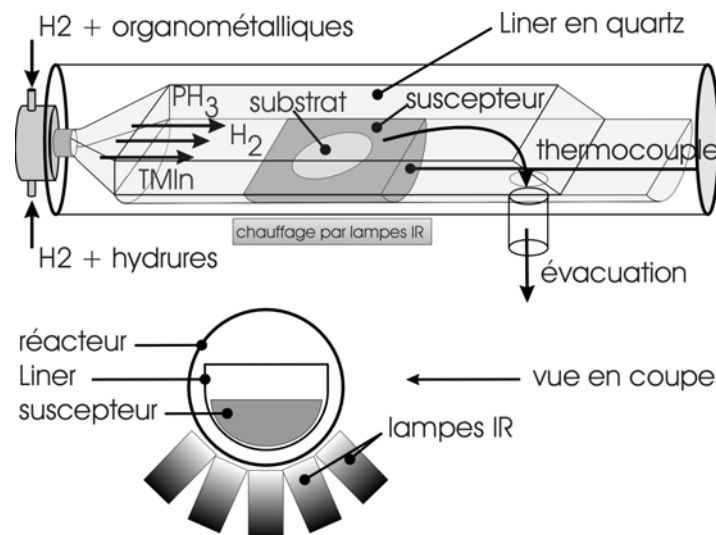


Fig. I-6 : Schéma de principe d'un réacteur MOVPE.

A ce stade, il faut bien différencier les éléments III et V de la phase gazeuse dans le réacteur de ceux de la phase solide dans le matériau épitaxié. En effet, une fois dans le réacteur, les précurseurs III ou V gazeux vont en partie s'incorporer dans le matériau (c'est la croissance épitaxiale) et donc passer de la phase gazeuse à la phase solide. Cette différence entre éléments de la phase solide ou gazeuse est importante en MOVPE, car un des paramètres de croissance est le rapport  $[V]/[III]$  des éléments III et V de la phase gazeuse dans le réacteur. En effet, les précurseurs éléments V (gazeux) sont très stables thermiquement jusqu'à environ  $600^{\circ}C$  et leur rendement de dissociation est relativement faible dans un réacteur à murs froids tel qu'un réacteur MOVPE. Seulement, ils sont très volatiles et désorbent facilement du matériau en croissance dès lors que la température le permet, car leur tension de vapeur beaucoup est plus élevée que celle des éléments III.

Pour cette raison, il faut les rentrer en excès dans le réacteur afin de ne pas détériorer la surface en croissance. Il existe donc un fort déséquilibre entre les sources d'éléments III et V dans la phase gazeuse au dessus du substrat. Ce dernier est caractérisé par le rapport  $[V]/[III]$  ; souvent compris entre 100 et 300. Dès 300°C, il est par exemple nécessaire de stabiliser le substrat InP en le maintenant sous atmosphère de Phosphine. La dégradation de la surface par évaporation de l'élément V s'observe vers 320°C. La stabilisation dynamique s'opérant entre la surface et l'atmosphère phosphorée permet d'éviter la formation de cristallites métalliques d'indium pendant le recuit thermique avant dépôt. En cours de croissance, ce sont les éléments III en défaut au-dessus de la surface qui contrôleront la vitesse de dépôt.

La vitesse de croissance en MOVPE dépend du régime de température de substrat dans lequel on évolue [I.1]. On distingue trois grands régimes de température, comme le montre la figure I-7 dans le cas du GaAs. Dans la région I (500°C-550°C), la vitesse de croissance croît avec la température car les espèces réactives ne sont pas entièrement décomposées. Dans la région III (800°C-900°C), la vitesse de croissance chute car la température est telle qu'il y a une désorption des espèces de la phase solide. Enfin, dans la région II (550°C-800°C), la vitesse est quasiment indépendante de la température et dépend des phénomènes de transfert entre la phase gazeuse et la phase solide. Ces phénomènes sont notamment liés à la concentration totale de gaz actifs dans le débit de gaz vecteur et de la géométrie du réacteur qui détermine la mécanique des fluides au voisinage du substrat. C'est dans la gamme de température correspondant au régime II que sont réalisées toutes les épitaxies en MOVPE.

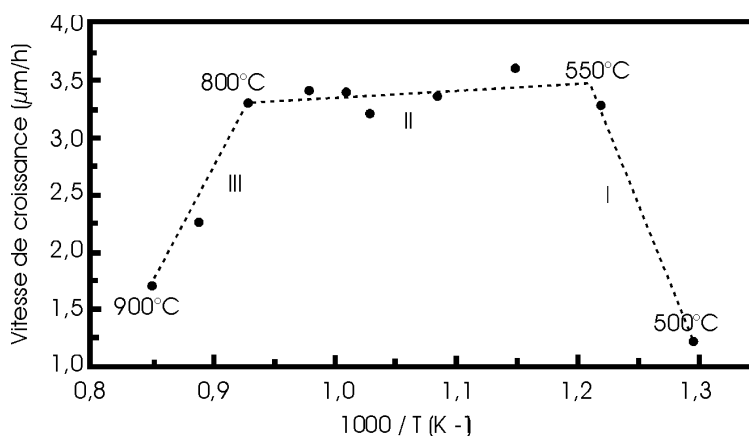


Fig. I-7 : Vitesse de croissance du GaAs en fonction de la température de croissance du substrat [I.21]

La modélisation des phénomènes régissant la croissance dans le réacteur MOVPE est particulièrement complexe, car des aspects de cinétique, de thermodynamique et de mécanique de fluides sont à prendre en considération simultanément. De plus, la

diversité des configurations géométriques des réacteurs existants complique encore la généralisation des phénomènes observés. Beaucoup d'incertitudes règnent donc sur la nature des réactions chimiques et des étapes de décomposition intermédiaires des espèces réactives pendant la croissance épitaxiale. Cependant, aussi bien pour le concepteur que pour l'utilisateur, seul le bilan global de la réaction importe réellement. A titre d'exemple, la croissance d'InP à partir de TMIIn et de PH<sub>3</sub> s'écrit :  $\text{In}(\text{CH}_3)_3 + \text{PH}_3 \rightarrow \text{InP} \downarrow + 3 \text{CH}_4 \uparrow$

Cette équation ne rend pas compte des sous-produits de réactions intermédiaires qui, en raison de la structure complexe des composés chimiques utilisés, peuvent prendre des formes multiples.

Les précurseurs transportés par le gaz vecteur pyrolysent dans une zone appelée « couche limite » proche de la surface du substrat, tel que le montre la figure I-8. Les espèces s'adsorbent sur le substrat, puis diffuse à sa surface et perdent leurs radicaux hydrocarbonés avant d'être incorporés. Ces espèces peuvent aussi désorber ou rétrodiffuser sur la couche limite en fonction de leur énergie et de la densité de la couche limite.

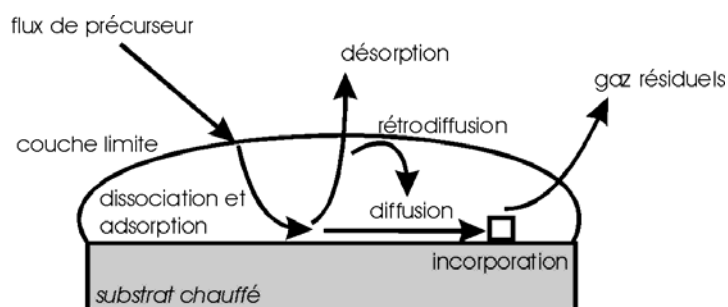


Fig. I-8 : Schéma du modèle de la couche limite.

Malgré l'émission d'hydrocarbures, la MOVPE est paradoxalement la technique d'épitaxie où le taux de carbone résiduel incorporé au cristal est le plus faible, ceci vraisemblablement en raison des hautes températures de croissance [I.22].

En comparaison des autres techniques d'épitaxie, la MOVPE semble regrouper un certain nombre d'avantages supérieur aux contraintes d'utilisation qu'elle engendre. Par exemple, les vitesses de croissance de la MOVPE sont autour de quelques  $\mu\text{m/h}$ . C'est très en dessous des vitesses maximales atteignables par la VPE, mais tout à fait envisageable pour les réalisation de composants optoélectroniques dont les structures dépassent rarement 4 ou 5  $\mu\text{m}$  de hauteur.

La MOVPE permet aussi de réaliser avec précision des couches jusqu'à quelques nanomètres d'épaisseur et surtout de compositions diverses (à base de GaInAsP,



d'AlGaInAs...). Ceci permet d'épiter des hétérostructures de très petites dimensions (alternance de couches de l'ordre de la 10<sup>aine</sup> de nm) mettant en jeu des effets quantiques très utiles dans les composants optoélectroniques (cf. chapitre II). L'aspect de sélectivité, sur lequel on reviendra en détail dans la suite de ce chapitre, donne à la MOVPE la possibilité de réaliser toutes sortes de technologies de composants. Parmi celles-ci, on retrouve les composants dits « enterrés » qui possèdent beaucoup d'avantages par rapport à d'autres technologies. Cet aspect est également repris dans le chapitre II.

La MOVPE, présente, par rapport aux autres techniques d'épitaxie, l'intérêt d'une mise en œuvre très souple à un coût raisonnable. Elle aujourd'hui très majoritairement utilisée dans l'industrie des semi-conducteurs pour la fabrication de composants optoélectroniques et microélectroniques. Les équipements MOVPE sont adaptés aux besoins du marché des Télécommunications et notamment aux contraintes de production. Aujourd'hui il existe des bâtis MOVPE capables de travailler sur 95 substrats de 2 pouces de diamètre en même temps (bâti multiwafer). Toutes ces raisons font de la MOVPE une technique de choix pour notre étude. Le tableau I-9 résume les avantages des différentes techniques.

Tableau I-9 : Tableau comparatif des différents avantages des techniques précédemment exposées.

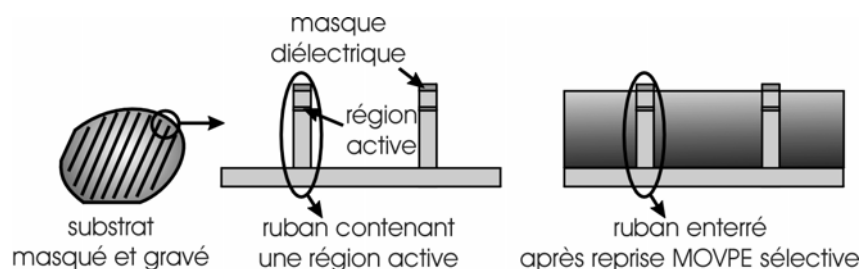
LPE	VPE	MOVPE	CBE	GSMBE	MBE
Vitesse de croissance élevée					
			Uniformité de croissance		
			Couches très minces		
			Interfaces abruptes ou graduelles		
Croissance sélective					
		Multiwafer		Multiwafer	

Le travail de recherche présenté ici s'est déroulé entre deux laboratoires possédant diverses techniques d'épithaxie : telle que la MBE et la MOVPE au HHI de Berlin ; et la GSMBE, la CBE et la MOVPE au laboratoire d'OPTO+ d'Alcatel. Nous avons travaillé pour réaliser des modulateurs électroabsorbants « enterrés » sur substrat d'InP. Ces composants nécessitent une technique capable principalement de sélectivité et étant donné que ce n'est pas le cas pour la MBE, le choix de la MOVPE s'est imposé naturellement parmi les techniques présentes dans les deux laboratoires. Les différents avantages décrits plus haut ont aussi confirmés ce choix.

### **I.1.4 La MOVPE sélective**

La sélectivité en épitaxie en général et en MOVPE en particulier est un aspect intéressant car elle ouvre plusieurs possibilités lors de la réalisation de composants avec notamment celle d'« enterrer » des structures dites « ruban ».

Enterrer une structure ruban consiste à reboucher avec du matériau semi-conducteur de façon sélective les espaces entre les rubans formés par gravure sur un substrat, comme le montre la figure I-10.



*Fig. I-10 : Schéma de principe d'une reprise d'épitaxie MOVPE de façon sélective sur un substrat possédant des rubans gravés et masqués par un diélectrique.*

Cette étape d'enterrement s'appelle : « reprise » d'épitaxie, car dans le ruban se trouve la zone active du futur composant comme on le verra dans le chapitre II. Celle-ci a déjà été réalisée par épitaxie donc le rebouchage est au moins la deuxième épitaxie que voit le substrat, d'où le nom de reprise d'épitaxie.

La reprise d'épitaxie dépend de la sélectivité du procédé. A ce titre, rappelons que c'est le caractère fortement hors équilibre thermodynamique de la MOVPE qui la rend sélective, car la diffusion des espèces sur les parties masquées est beaucoup plus grande que sur les parties non masquées. Les espèces arrivant à la surface du substrat partiellement masqué vont, selon le principe de la couche limite, s'adsorber et diffuser avant de trouver un point d'incorporation. Cette accroche dépend du matériau sur lequel les espèces arrivent. Le devenir des espèces sera très différent selon qu'elles arrivent sur le masque, matériau diélectrique amorphe, ou sur l'InP, matériau cristallin. En effet en MOVPE, les précurseurs organo-métalliques s'adsorbent sur les surfaces diélectriques et les ad-espèces vont diffuser avant, soit de désorber, soit de perdre toute leur énergie sur celui-ci et de former des germes critiques III-V sur le film diélectrique (perte de la sélectivité), soit de rencontrer de l'InP et donc de s'incorporer dans la couche. Pour cette raison et comme le montre la figure I-11, il y a formation d'amas de matériau sur les bords des surfaces masquées. C'est là la « sélectivité » de la MOVPE.

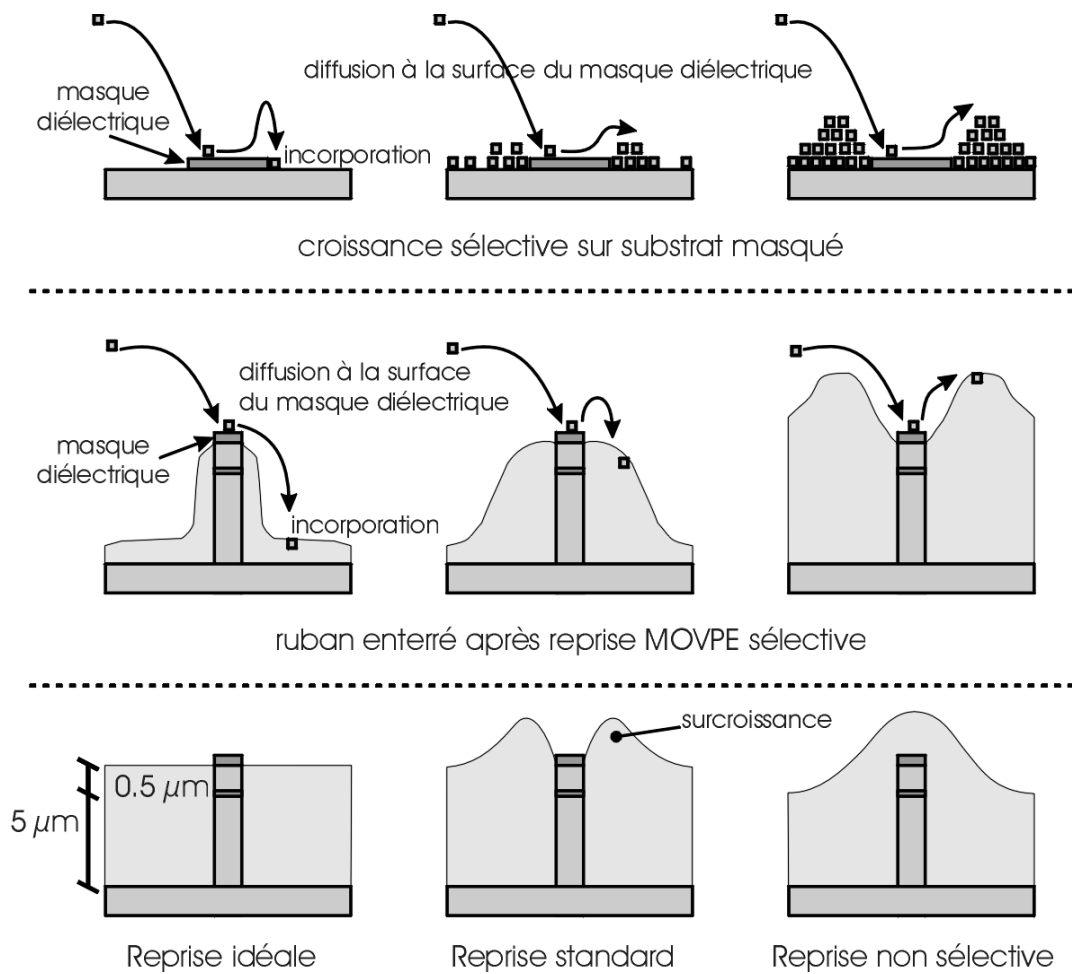


Fig. I-11 : Schéma de principe d'une reprise d'épitaxie MOVPE aux alentours d'un masque diélectrique.

Même si en théorie une épaisseur très fine de masque diélectrique suffirait pour avoir la sélectivité, en pratique on utilise des masques diélectrique de  $\text{SiO}_2$  ou de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  de 250-300 nm d'épaisseur car : d'une part ils n'imposent pas une forte contrainte mécanique sur le substrat du fait de leur épaisseur relativement faible et d'autre part ils sont suffisamment épais pour permettre une bonne sélectivité.

Dans le cadre de cette étude, ce qui nous intéresse est la reprise d'épitaxie MOVPE pour enterrer des composants rubans tels que des modulateurs électroabsorbants, c'est à dire avec une géométrie beaucoup plus haute (jusqu'à 5 µm de hauteur de ruban) que le simple relief engendré par le masque de diélectrique. La figure I-12 montre une image prise au Microscope Electronique à Balayage d'une reprise sur un ruban de 1 µm de large et 3 µm de hauteur recouvert par un masque de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  de 250 nm d'épaisseur.

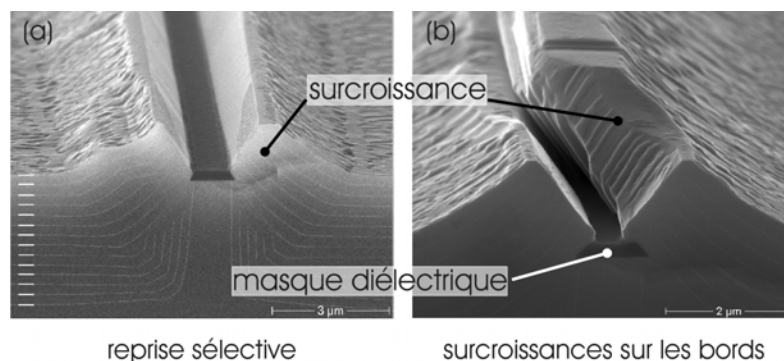


Fig. I-12 : Images prises au Microscopie Electronique à Balayage de rubans d'InP de 1  $\mu\text{m}$  de large et 3  $\mu\text{m}$  de hauteur recouvert d'un masque de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  de 250 nm d'épaisseur après reprise MOVPE. Les deux images représentent le même ruban à différents endroits sur le substrat repris.

On remarque ici que les accumulations de matériau après reprise par MOVPE sont assez importantes de part et d'autre du ruban (environ 1.6  $\mu\text{m}$  de haut en comparaison des 3  $\mu\text{m}$  de hauteur du ruban). De plus, la sélectivité n'est pas identique sur toute la longueur du ruban, avec parfois la présence de pont d'InP au-dessus du masque. Ces défauts de sélectivité sont particulièrement gênants pour la réalisation de composants, car l'étape qui suit cette reprise d'épitaxie est le retrait du masque diélectrique puis le dépôt d'un contact métallique sur le dessus du ruban. La présence de surcroissances en pont au-dessus du ruban est donc un premier élément bloquant lors du retrait du masque diélectrique car ils recouvrent certaines parties et protègent involontairement le masque diélectrique à retirer. Il faudra donc les éliminer par la suite.

Ensuite, afin de pouvoir déposer un contact métallique uniquement sur le dessus du ruban, il faut recouvrir le reste de la surface du substrat par un autre masque possédant des ouvertures aux endroits désirés. Ceci est dû au fait que toutes les techniques de dépôt métallique en couches alternées (c'est à dire pour réaliser un contact ohmique entre le semi-conducteur et le métal) ne sont pas sélectives. Donc, afin de n'avoir du métal que sur le dessus du ruban il faut préalablement protéger le reste de la surface par un masque que l'on retirera plus tard. A ceci s'ajoute qu'il faut aussi être capable de créer des ouvertures de dimensions contrôlées dans celui-ci. Pour ce faire, on utilise la lithographie sur résine photosensible (la figure I-13 montre la totalité du processus de dépôt de contact métallique).

Cette technique indispensable, que l'on va brièvement expliciter, n'est pas capable de travailler sur des reliefs épais et inhomogènes dans des ouvertures aussi étroites que la largeur du ruban. Donc, les seules surcroissances de part et d'autre du ruban deviennent gênantes au même titre que les ponts de matériau au-dessus du ruban dans le processus de réalisation de composants enterrés.

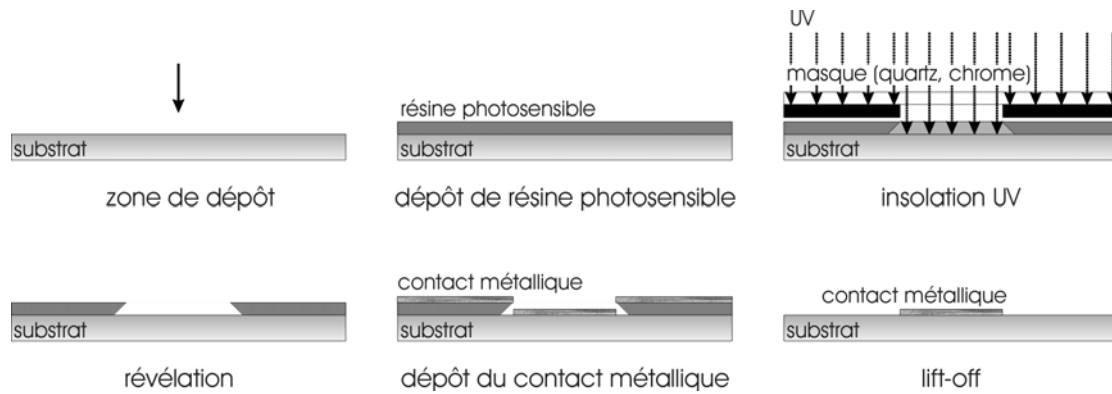


Fig. I-13 : Schéma de principe d'un dépôt de métal sur une surface plane dont les ouvertures sont définies par lithographie.

Comme le montre la figure I-13, le dépôt de métal se fait de façon homogène sur toute la surface. Afin donc de n'avoir que du métal aux endroits désirés, on recouvre le reste de la surface par une résine photosensible que l'on retirera par la suite (opération de « lift-off ») pour ne laisser que les parties qui étaient directement en contact avec la surface du substrat. Les ouvertures dans la résine de masquage s'effectuent par insolation UV. La résine choisie est donc UV-sensible et par révélation chimique on peut dissoudre partiellement les parties insolées afin qu'il ne reste sur la surface que les autres parties non insolées ou vice versa en fonction du type de résine (positive ou négative). Lors de l'insolation, entre la surface du substrat et la lumière UV, on place un masque opaque possédant les motifs transparents (ou l'inverse en fonction de la résine) choisis pour la réalisation des contacts. Ce principe de dépôt de contact métallique est très largement utilisé dans la réalisation de composants opto- et microélectroniques car il permet de contrôler avec une très grande précision (de l'ordre de la centaine de nanomètres) les dimensions du dépôt métallique.

La lithographie travaille néanmoins difficilement sur des surfaces présentant des reliefs irréguliers pour plusieurs raisons. La déposition de la résine photosensible s'effectue par rotation à grande vitesse, donc la présence de relief est à l'origine de différences d'épaisseur dans la résine déposée. La révélation est un procédé isotrope donc il faut parfaitement contrôler la hauteur de résine déposée si on veut maîtriser les dimensions des ouvertures réalisées. L'alignement nécessite un rapprochement très fin entre la surface du substrat et le masque d'insolation afin que lors de l'exposition à la lumière UV, il y ait le moins de diffusion possible car tout ce qui est exposé sera dissout lors de la révélation. Une différence d'épaisseur de résine ou un relief mal situé engendrent donc des défauts d'ouverture. Enfin lors du retrait de la résine, la présence de relief peut rendre difficile l'entrée du dissolvant dans la résine sous le

métal et donc difficile l'opération de « lift-off ». Tous ces cas sont représentés sur la figure I-14.

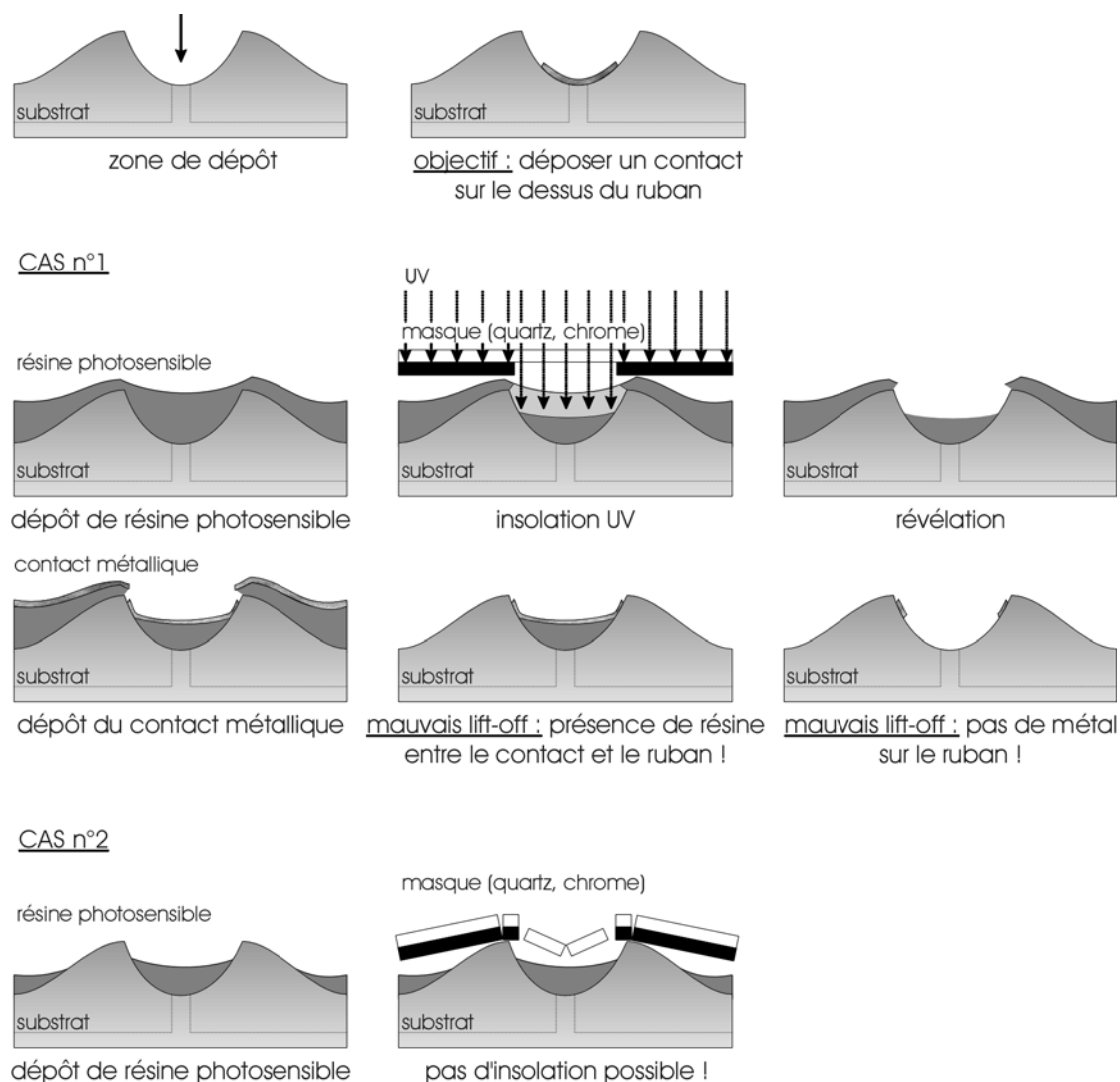


Fig. I-14 : Schémas représentatifs des difficultés observables dans le cas d'une lithographie sur surface présentant un relief irrégulier.

Pour toutes ces raisons, il est préférable d'essayer lors de l'enterrement d'un composant ruban par MOVPE sélective de réduire la hauteur de ces surcroissances ainsi que d'éliminer les ponts de matériau de part et d'autre du ruban. En d'autres termes, il faut améliorer la sélectivité de la MOVPE afin qu'elle en soit capable. L'utilité de l'enterrement des composants rubans, tels que les modulateurs électroabsorbants par exemple, en termes d'amélioration des propriétés de ceux-ci sera exhaustivement traitée dans le chapitre II. On retiendra seulement ici que cette étape apparaît de plus en plus incontournable dans les composants actuels.

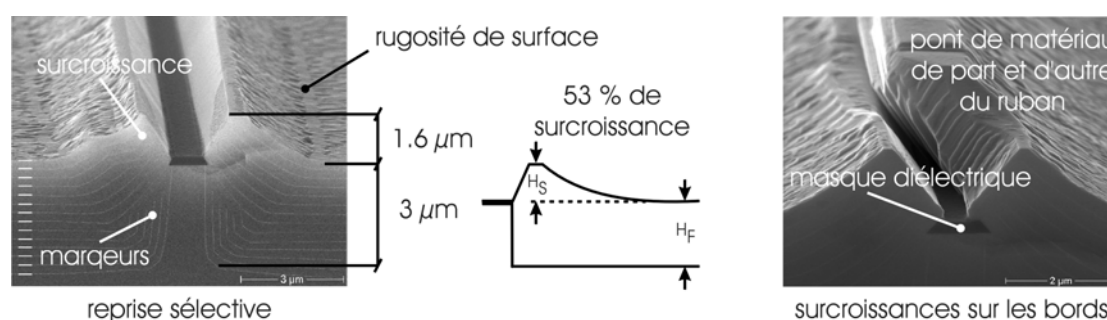
## **I.2 Le Chlore et la MOVPE sélective**

L'amélioration de la sélectivité de la MOVPE est donc indispensable à la réalisation de composants enterrés. Dans ce but plusieurs équipes ont travaillé sur ce sujet afin de trouver le bon jeu de paramètres de croissance permettant d'éliminer à la fois les surcroissances et les ponts de matériau de part et d'autre du ruban à enterrer.

Les paramètres influençant de la MOVPE sont principalement : la température de croissance, la pression totale du réacteur, le rapport des précurseurs des éléments V et III (rapport  $[V]/[III]$ ), la vitesse de croissance (contrôlée par les éléments III) et la forme du ruban sur lequel se fera la reprise. Les différentes géométries de réacteurs ainsi que les températures des bains thermostatés des précurseurs d'éléments III jouent aussi un rôle sur la croissance, cependant leurs influences peuvent être compensées par les autres paramètres.

### **I.2.1 La planarisation**

Afin de caractériser la sélectivité de la MOVPE, un paramètre représentatif doit être additionné : la « planarisation ». Ce paramètre représente l'état de la sélectivité de la reprise MOVPE sur ruban masqué par un diélectrique (soit la présence de dépôts polycristallins sur les zones masquées) ainsi que la hauteur des surcroissances et des ponts de matériau de part et d'autre du ruban. La hauteur des surcroissances est caractérisée par le rapport entre la hauteur du ruban et la hauteur des surcroissances en partant de la surface finale de croissance (loin du masque afin d'éviter les perturbations dues à la présence du ruban), comme le montre la figure I-15.



*Fig. I-15 : observation de la planarisation d'une reprise MOVPE sur ruban masqué.*

Par essence, la sélectivité de croissance dépend de l'adsorption des précurseurs de croissance, de la diffusion de surface des ad-espèces et notamment de celle des éléments III qui pyrolysent à la surface de croissance. Ainsi, pour améliorer la sélectivité, il faut faire en sorte que ces ad-éléments aient suffisamment d'énergie pour arriver jusque sur la surface du semi-conducteur ou pour désorber du masque

diélectrique. Le problème revient donc à augmenter la diffusion de surface de ces espèces, qui en MOVPE, dépend des paramètres précédemment cités (température de croissance, pression du réacteur, rapport [V]/[III], vitesse de croissance...).

Afin d'améliorer la sélectivité, la littérature nous dit qu'il convient :

- ❖ d'augmenter la température de croissance afin de limiter l'adsorption des précurseurs gazeux sur les surfaces et ainsi augmenter les longueurs de diffusion des ad-espèces.
- ❖ de diminuer la pression de travail et par suite d'améliorer le transfert de masse dans la phase gazeuse.
- ❖ de diminuer la vitesse de croissance afin de diminuer les pertes d'énergie par collision des molécules à la surface de croissance [I.23].

Le rapport [V]/[III] n'a quant à lui pratiquement pas d'influence sur la sélectivité, cependant il en a une sur la forme des surcroissances en bord de masque diélectrique [I.24]. De même, il en aura une sur l'anisotropie de croissance intrinsèque du cristal, de laquelle dépend le développement privilégié de certaines faces par rapport à d'autres.

Néanmoins, améliorer la sélectivité ne suffit pas à obtenir une planarisation suffisante car les hauteurs des surcroissances ne dépendent pas de la sélectivité. En effet, comme on le remarque sur la figure I-15, la sélectivité est très bonne sur la première image MEB étant donné qu'il n'y a aucune déposition de matériau sur le masque diélectrique. Cependant le rapport des surcroissances est supérieur à 53% , ce qui ne permet pas de réaliser des composants avec ce ruban enterré.

De façon générale, on qualifiera de surface planarisée, une surface sans dépôt de matériau sur les surfaces masquées ni pont de matériau de part et d'autre du ruban (parfaitement sélective). La hauteur des surcroissances ne doit pas dépasser, pour que la lithographie soit possible, 10 à 15% de la hauteur totale du ruban. Ceci représente des reliefs inférieurs au micron sur la surface finale pour des croissances effectuées sur des rubans de 5 à 6  $\mu\text{m}$  de haut.

Certaines équipes ont toutefois obtenu des croissances planarisées en modifiant seulement les paramètres de croissance [I.25,I.26]. Seulement les dimensions des rubans enterrés (environ 2  $\mu\text{m}$  de hauteur) n'étaient pas celles dont on a besoin pour réaliser les modulateurs électroabsorbants de cette étude. En effet, les rubans modulateurs ont plutôt des dimensions dans la gamme de 5-6  $\mu\text{m}$  de haut et 1.5-2.5  $\mu\text{m}$  de large notamment pour diminuer la capacité du composant et atteindre des bandes passantes supérieures à 40 GHz (les raisons sont traitées dans le chapitre II).



Dans les conditions optimisées de la MOVPE, la sélectivité reste bonne pour des rubans jusqu'à 2 ou 3  $\mu\text{m}$  de haut (cf. Fig. I-15 et [I.25,I.26]) mais ce n'est plus le cas dès que l'on dépasse ces valeurs. Il faut donc chercher des conditions de croissance nouvelles, en modifiant la composition de la phase gazeuse par exemple.

Ainsi, sont apparus depuis quelque temps déjà de nouveaux précurseurs de croissance à base de Chlore. Au cours des paragraphes qui suivent nous allons voir pourquoi le Chlore a été choisi et son origine en partie due aux autres techniques d'épithaxie. Ensuite nous décrirons les mécanismes qui conduisent à une sélectivité accrue et à une amélioration de la planarisation quand des atomes de Chlore sont ajoutés à la phase gazeuse lors de l'enterrement de rubans modulateurs.

### **I.2.2 L'ajout de Chlore dans la MOVPE sélective**

L'utilisation du Chlore en épithaxie est à la base des techniques Cl-VPE et HVPE, où les précurseurs d'éléments III (voire V) sont chlorés. Grâce à cette technique, on a pu observer que les complexes atome-III/atomes de Chlore (du type  $\text{InCl}_x$ ,  $\text{GaCl}_x$ ) sont excessivement volatiles en comparaison des autres espèces présentes dans l'atmosphère de croissance. C'est cet aspect qui a été introduit dans la MOVPE en 1987 par Nido et son équipe [I.27], avec l'ajout de Chlorure d'Hydrogène gazeux pour faire de la gravure dans le réacteur MOVPE. En effet, c'était un moyen de combiner la capacité de la MOVPE pour épithaxier des hétérostructures, sa sélectivité et la possibilité de ne pas exposer l'échantillon à l'Oxygène de l'air entre les étapes de gravure et de reprise. Cet aspect est effectivement de première importance lors de la réalisation de composants enterrés à base d'Aluminium. Afin donc de réaliser des diodes lasers  $\text{AlGaAs/GaAs}$  [I.27] et éviter l'oxydation des couches d'Aluminium par l'Oxygène de l'air, bénéficier d'un procédé de gravure et de reprise dans le seul réacteur MOVPE était un avantage certain.

L'utilisation du Chlore comme aide pour la planarisation des reprises lors de l'enterrement des rubans n'est réellement apparu qu'en 1992 avec les travaux de Nordell et al. et l'utilisation de Tetra-Chlorure de Carbone ( $\text{CCl}_4$ ) [I.28,I.29]. Les améliorations alors obtenues dépassaient tout ce qui avait été réalisé auparavant en terme de sélectivité, de diminution de la densité des défauts de morphologie et de réduction des surcroissances par la seule optimisation des paramètres classiques d'épithaxie (température, pression, vitesse de croissance). Cette nouvelle MOVPE assistée Chlore est donc devenue capable d'effectuer des reprises sur des rubans masqués de forte hauteur (supérieure à 4  $\mu\text{m}$ ) de façon parfaitement sélective et avec de faibles hauteurs de surcroissance.

C'est un point majeur en épitaxie, car il existe une large différence entre graver du matériau entre les ouvertures d'un masque diélectrique et au contraire reprendre du matériau autour de celles-ci. La qualité de matériau épitaxié doit rester inchangée particulièrement lors de l'ajout de Chlore. Cet aspect est donc fondamental vu que l'application principale des reprises MOVPE est l'enterrement de rubans composant par des couches d'isolation électrique, comme on le verra dans le chapitre II. Ainsi, toute modification du comportement des dopants dans les couches de reprise assistées Chlore peut avoir des conséquences fatidiques pour le composant (fuites électriques, augmentation de la capacité, changement des propriétés optiques...). Or, également en 1992 [I.30], Härle et son équipe ont démontré que l'ajout de Chlore, en particulier celui de  $\text{CCl}_4$ , au cours de la croissance MOVPE pouvait avoir des répercussions encore mal connues sur le dopage Silicium (dopant de type  $n$ ) dans le Phosphore d'Indium. Par contre, aucune modification n'a été observée sur le comportement du Zinc (dopant de type  $p$  pour l'InP). Le Chlore du  $\text{CCl}_4$  ne s'incorpore pas non plus dans la couche épitaxiée et le niveau de Carbone résiduel dans l'InP n'augmente pas non plus lors des épitaxies assistées par  $\text{CCl}_4$ , malgré que ce composé chloré soit à base de Carbone.

Toutes ces remarques laissent penser que différents composés chlorés peuvent avoir différentes répercussions sur le même type de croissance MOVPE. Ceci a donc poussé les équipes de recherche à trouver des composés chlorés inertes pour le dopage et efficaces pour la croissance sélective et planarisée.

### **I.2.3 Les différents précurseurs chlorés**

Depuis 1992, on a donc vu rapportés dans la littérature de nombreux précurseurs chlorés pour la MOVPE. Chaque laboratoire qui avait le sien tentait de démontrer la planarisation de reprises sélectives MOVPE. En 1995, Takeuchi et son équipe [I.31] démontraient les bénéfices de l'ajout de Méthane-MonoChloré ( $\text{CH}_3\text{Cl}$ ) sur la croissance planarisée autour de rubans masqués. Alors que la même année, Harlow et son équipe [I.32] démontraient celle du Trichlorure de Phosphore ( $\text{PCl}_3$ ). En 1998, c'est l'équipe de Suzuki et al. [I.33] qui a mené la première étude sur l'Acide Chlorhydrique gazeux comme aide à la planarisation, même s'il était déjà utilisé pour améliorer la sélectivité depuis 1987 [I.27]. En 1997 et 1998, Takeuchi [I.34] et Bertone [I.35] présentaient aussi des travaux sur de nombreux autres précurseurs chlorocarbonés, tels que le Monochlorure d'Ethane ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$ ), le Dichlorure d'Ethane  $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$ , le Trichlorure d'Ethane  $\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}_3$ , le 2-ChloroPropane ( $\text{C}_3\text{H}_7\text{Cl}$ ), le DiChloroMéthane ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) et le Chloroforme ( $\text{CHCl}_3$ ).

De tous ces précurseurs, la littérature nous permet de retenir qu'ils ont tous des effets sur la croissance mais que leur contrôle est plus ou moins complexe en fonction

de leur nature. Ainsi, si on devait définir des critères de choix, il y en aurait principalement deux :

- ❖ premièrement, le nombre d'atomes de Chlore présents dans le composé doit être le plus faible possible. Un composé hautement chloré engendre de fortes diminutions de la vitesse de croissance et ce pour de très faibles variations de concentration, ce qui le rend difficilement maîtrisable [I.34,I.35]. Cela est dû à l'interaction entre les atomes de Chlore et les atomes d'éléments III pour former des complexes du type  $\text{InCl}_x$  ou  $\text{GaCl}_x$  qui ne participent pas à la croissance.
- ❖ deuxièmement, le composé chloré ne doit pas contenir de radicaux à base d'atomes d'éléments V ou de dopants possibles pour le matériau épitaxié. En effet, la présence de l'un ou de l'autre impose certaines limites lors de son application, due par exemple à la modification de la composition [I.32] ou encore la création d'un dopage dans la couche en croissance [I.30,I.36].

Tous ces composés chlorés sont toutefois corrosifs pour les canalisations et les éléments du panneau de gaz (régulateurs de pression et de débit) d'un bâti MOVPE. Leur utilisation intensive peut engendrer des risques pour le matériel et les opérateurs.

#### **I.2.4 Le Tertio-Butyle de Chlore (TBCL)**

C'est seulement en 1999, avec le lancement par MOCHEM © d'un nouveau précurseur chloré pour la MOVPE : le Tertio-Butyle de Chlore (TBCL) ou  $(\text{CH}_3)_3\text{CCl}$ , que le problème de la corrosivité est éliminé. Le TBCL est beaucoup moins corrosif pour l'acier inoxydable et les éléments du panneau de gaz comparativement à  $\text{HCl}$  et  $\text{PCl}_3$  par exemple. D'autre part il est moins dangereux pour l'homme [I.37]. C'est un composé qui ne possède pas d'éléments V dans sa composition, contrairement à  $\text{PCl}_3$ , pas non plus de dopants possible pour l'InP ou le GaAs, contrairement à  $\text{CCl}_4$ . Enfin il a un seul atome de Chlore, ce qui semble simplifier son action sur la croissance.

Le TBCL est disponible sous forme de bulleur classique (en métal inoxydable), au même titre que les autres précurseurs organométalliques de la MOVPE. Sa forte pression de vapeur pour des températures autour de l'ambiante (266 Torr à 20°C et 403 Torr à 32°C [I.38,I.39]) et le fait qu'il soit liquide à température ambiante, permet de l'intégrer simplement dans un panneau de gaz. Son contrôle par un système de dilution classique, tel que celui utilisé pour le Zinc ou le Fer sur un bâti MOVPE destiné à l'InP (cf Fig. I-16) est aussi possible.

Moins corrosif que ses prédécesseurs, le TBCL peut être utilisé sans détériorations des équipements pendant longtemps (quelques années) [I.39,I.40,I.41]. Il est présent

dans la chaîne de fabrication de composés tels que le TBP et le TBAs. Ces derniers étant des précurseurs conventionnels de la MOVPE, ils possèdent une grande pureté, dont bénéficie le TBCL [I.42]. Il ne crée pas d'effet mémoire dans le bâti MOVPE et est relativement stable [I.43]. Sa décomposition se fait donc principalement au-dessus de la zone chaude (substrat) et non pas dans le panneau de gaz ou encore partiellement avant son entrée dans le réacteur.

Pour toutes ces raisons, nous avons choisi de travailler avec le Tertio-Butyle de Chlore. Cependant, n'étant pas disponible sur les bâtis MOVPE d'OPTO+, nous avons cherché un partenaire possédant une certaine expertise dans la gravure in-situ à base de TBCL par MOVPE. Ensuite, cette étude a consisté à développer la croissance sélective assistée TBCL chez lui, pour la transférer chez OPTO+. Le partenaire choisi dans le cadre de cette collaboration était le Heinrich Hertz Institut (HHI) de Berlin, dont tous les équipements MOVPE possèdent des bulleurs de TBCL.

L'application composant de cette étude a été les modulateurs électroabsorbants sur substrat InP. Après deux ans d'étude au HHI sur la reprise MOVPE assistée TBCL pour des modulateurs électroabsorbants, nous l'avons transféré. Cependant, il a fallu dans un premier temps modifier un bâti MOVPE d'OPTO+ afin qu'il reçoive une ligne de Tertio-Butyle de Chlore. Ces modifications se sont déroulées au cours de la deuxième année de développement du projet et selon les recommandations du HHI.

### **I.2.5 Les bâtis MOVPE de l'étude**

Dans le but de bien comprendre les avancées réalisées au cours de cette étude, nous allons décrire les principales évolutions du bâti MOVPE d'OPTO+, nécessaires au transfert de savoir-faire. Les deux laboratoires possédant des techniques similaires d'épitaxie (la MBE, la MOVPE), ça a permis de faciliter le transfert, même si en pratique les bâtis concernés par l'étude étaient configurés différemment.

#### **I.2.5.1 Le bâti MOVPE monowafer AIXTRON 200**

Le HHI de Berlin et OPTO+ possèdent tous deux des bâtis MOVPE de type monowafer AIXTRON 200. Les bâtis MOVPE AIXTRON 200, du fait de leur capacité limitée à un seul substrat, sont des bâtis plutôt destinés à la recherche et donc facilement adaptables aux besoins de leurs utilisateurs.

Ils sont constitués de quatre parties principales : le panneau de gaz et les sources d'hydrures, le réacteur et la boîte à gants, le système de pompage et enfin le système de recyclage des rejets de haute toxicité. La figure I-16 représente le schéma de principe d'un bâti de type monowafer AIXTRON 200.

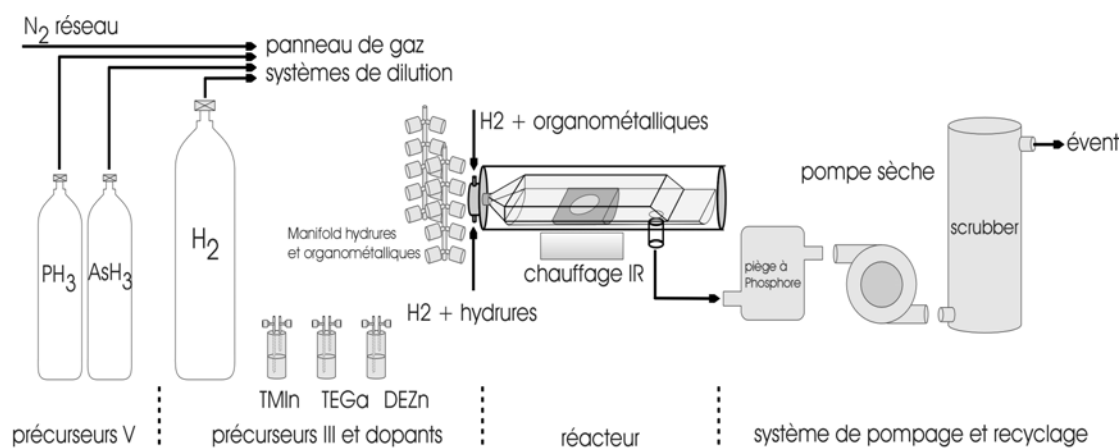
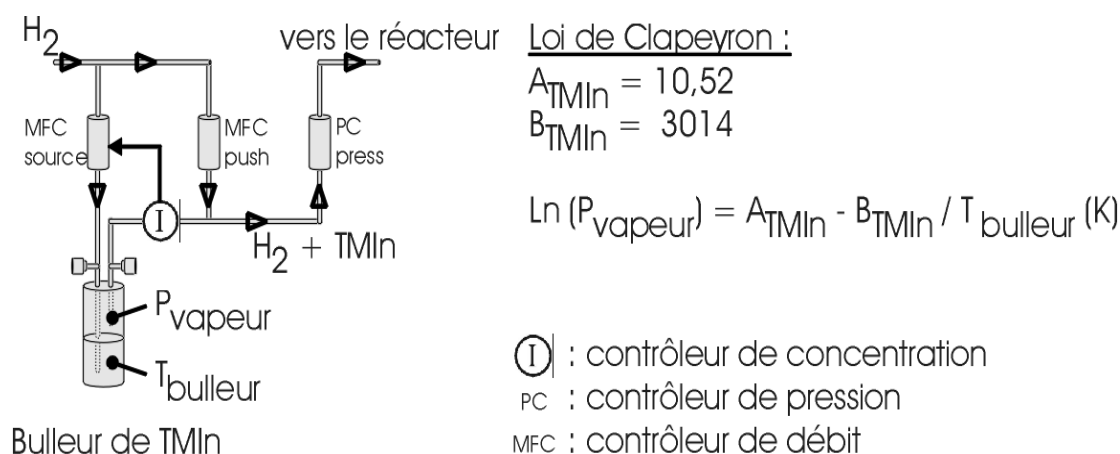


Fig. I-16 : Schéma de principe d'un bâti MOVPE monowafers de type AIXTRON 200.

Contrairement au bâti d'OPTO+, le bâti du HHI ne possède pas de pompe dite sèche et pas non plus de piège à Phosphore en sortie de réacteur. Une pompe sèche, c'est à dire sans huile de fonctionnement ainsi qu'un piège à Phosphore sont des éléments de sécurité importants. Ils permettent d'éviter la répétition quasi-hebdomadaire d'opérations de nettoyage des tuyauteries en aval de la pompe, dans lesquelles le Phosphore non piégé se dépose rapidement. Rappelons à ce titre, que le Phosphore s'enflamme instantanément au contact de l'Oxygène de l'air et donc rend ces opérations hardies.



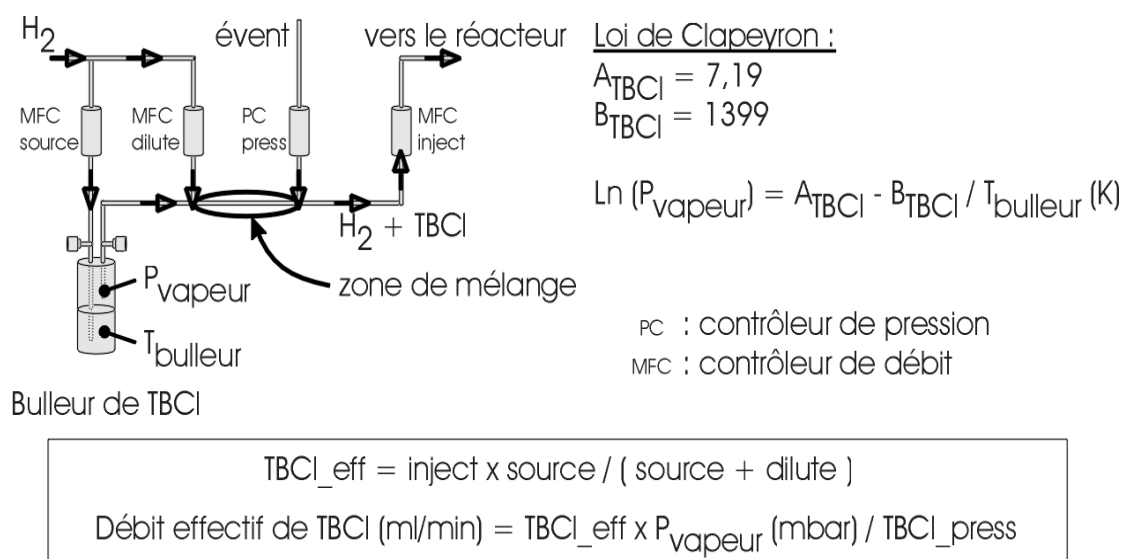
$$\text{Débit effectif de TMIn (ml/min)} = \text{TMIn\_source} \times P_{\text{vapeur}} (\text{mbar}) / \text{TMIn\_press}$$

Fig. I-17 : Schéma de principe d'une ligne de TMIn avec son bulleur (liquide ou solide) de précurseur MOVPE.

Le bâti OPTO+ possède un régulateur de concentration d'Indium pour maîtriser la vitesse de croissance, régie en MOVPE par les éléments III. Celui-ci travaille par action/réaction sur le flux d'Hydrogène qui pénètre dans le bulleur de TMIn et permet de contrôler le flux effectif d'Indium entrant dans le réacteur et de ce fait la vitesse de croissance. La figure I-17 montre le schéma de principe d'un bulleur de TMIn (liquide ou solide) avec son module de contrôle.

### **I.2.5.2 Les modifications du bâti MOVPE**

L'ajout d'une nouvelle ligne de Chlore dans le bâti MOVPE d'OPTO+ s'est traduit par diverses modifications de celui-ci. D'abord, il a fallu remplacer un bulleur existant par le bulleur de TBCl, faute de place dans l'équipement. Ensuite, il a fallu monter le module de dilution spécifique au TBCl, car le précurseur qu'il a remplacé n'en avait pas. La figure I-18 représente la ligne TBCl implémentée avec son module de dilution.



*Fig. I-18 : Schéma du module de dilution de la ligne TBCl.*

L'entrée des gaz dans le réacteur se fait via un manifold, qui est un aiguilleur à vannes connecté à la tête du réacteur. Avant l'ajout de la ligne TBCl, la tête du réacteur ne possédait que deux entrées : une pour les organométalliques et l'autre pour les hydrures, chacune connectée à leur manifold respectif. Deux entrées distinctes sont nécessaires afin d'éviter des réactions entre les précurseurs gazeux avant d'avoir atteint la surface du substrat. Lors de l'ajout de la ligne TBCl, une troisième entrée a été ajoutée à la tête du réacteur (avec son manifold respectif) pour éviter ces réactions parasites. Le dopant Fer et le TBCl y ont été regroupés tel que le montre la figure I-19. En MOVPE, étant donné que le rapport  $[V]/[III]$  dépasse souvent 100, l'entrée des

éléments V est volontairement placée en dessous de la tête du réacteur afin qu'il se mélange bien avec les éléments en plus faibles proportions (éléments III, dopants, TBCl).

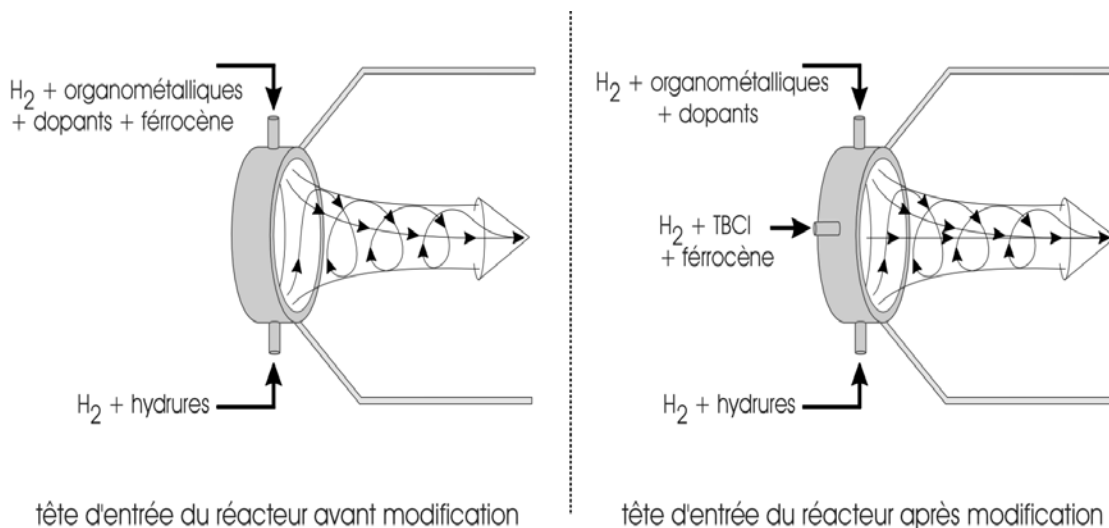


Fig. I-19 : Schéma de la modification de la tête du réacteur MOVPE d'OPTO+.

Par la suite, nous avons vérifié l'étanchéité de l'équipement et s'il n'avait pas dérivé. Le procédé n'a été définitivement validé qu'après une campagne expérimentale de croissances InP avec et sans TBCl où aucun effet mémoire sur le bâti n'a été observé. Après quelques semaines de travail, le bâti MOVPE d'OPTO+ nouvellement configuré a été approuvé pour poursuivre le transfert de procédé avec le HHI. Les résultats cités dans la suite de ce mémoire proviennent donc indifféremment de l'un ou l'autre des équipements de l'étude.

### **I.3 Réalisation de couches d'InP par MOVPE sélective assistée TBCl**

Après avoir présenté les principes de la reprise MOVPE assistée Chlore et le choix du Tertio-Butyle de Chlore (TBCl) comme précurseur de Chlore, nous allons l'appliquer pour réaliser des modulateurs électroabsorbants enterrés par une couche bloquante d'InP semi-isolant. Les dimensions des rubans à enterrer sont celles déjà données précédemment de 5-6  $\mu\text{m}$  de hauteur et 1.5-2  $\mu\text{m}$  de largeur du ruban. Ces derniers sont recouverts par un masque diélectrique de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  de 250 nm d'épaisseur pour la sélectivité. Les rubans sont formés par gravure dans un substrat plan masqué contenant une structure modulateur. Les gravures sont effectuées hors du réacteur MOVPE. Elles peuvent être réalisées par différents procédés de gravure sèche ou humide que l'on décrira en même temps que les avantages de confinement latéral des composants par matériaux semi-conducteurs dans le chapitre II. Considérons ici

simplement qu'enterrer un composant ruban accroît grandement sa robustesse et diminue son coût final.

L'étude expérimentale de la reprise MOVPE assistée TBCl a été abordée dans la suite de ce chapitre en trois étapes successives: d'abord l'influence du TBCl sur la croissance d'InP sur substrat plan non structuré (I.3.1), puis la reprise de croissance assistée par TBCl sur rubans gravés dans des substrats d'InP (I.3.2) et enfin l'optimisation du procédé pour application à la réalisation de composants enterrés (I.3.3), c'est-à-dire en fonction des étapes qui suivent la reprise.

### **I.3.1 L'influence du TBCl sur la croissance sur substrat non structuré**

Au cours de cette première approche, nous allons nous intéresser aux effets de l'ajout de TBCl lors de la croissance sur substrat plan afin notamment de déterminer l'influence du TBCl sur la morphologie de surface. Ceci comprend la rugosité et les caractéristiques des défauts de surface (taille, forme, densité) (I.3.1.1), l'évolution de la vitesse de croissance (I.3.3.2) et enfin la variation du dopage résiduel de la couche et l'incorporation possible de Chlore dans celle-ci (I.3.3.3).

Cette étude étant faite en fonction du niveau de TBCl ajouté à la phase vapeur lors de la croissance épitaxiale, nous avons défini un nouveau paramètre : le rapport des fractions molaires entre le TMIIn et le TBCl, noté :  $MFR\ TBCl/TMIIn = x$ . Ainsi, pour 10% de TBCl en fraction molaire de TMIIn, on a  $MFR\ TBCl/TMIIn = 10$ .

Pour toutes les épitaxies réalisées dans la suite, le rapport  $[V]/[III]$  était proche de la valeur 100, le débit total d'Hydrogène dans le réacteur était de 7 l/min et la vitesse de croissance sans ajout de TBCl proche de 3  $\mu m/h$ . Tous les rubans sont en InP orientés dans la direction [011] et ont été recouverts par un masque diélectrique de  $Si_3N_4$  d'une épaisseur de 250 nm. Les équipements du HHI et d'OPTO+ étant identiques, on considère que tous les paramètres liés à la géométrie du réacteur sont directement transposables. Enfin, les précurseurs utilisés sont les mêmes dans les deux laboratoires : Phosphine pour l'apport en élément V et TriMéthyle Indium pour celui en élément III. Le gaz vecteur est l'Hydrogène pour la croissance et l'Azote pendant le repos de l'équipement.

Les paramètres variables de cette étude sont donc la température de croissance, la pression totale du réacteur et le rapport de fractions molaires de TBCl/TMIIn ( $MFR\ TBCl/TMIIn$ ).



### **I.3.1.1 L'influence du TBCL sur la surface de croissance**

La première influence notable de l'addition de TBCL au cours de la croissance d'InP s'est remarquée sur les défauts de morphologie de surface. En effet, comme le montre le tableau I-20, la densité et le diamètre moyen des défauts qui émergent en surface lors de l'épitaxie varient en fonction des conditions de croissance.

*Tableau I-20 : Tableau comparatif de la densité de défauts de surface dans différentes conditions de croissance MOVPE, avec et sans Chlore pour la même épaisseur déposée de 3  $\mu\text{m}$  d'InP.*

Température	600°C		620°C	635°C	670°C	
Pression	200 mbar	100 mbar	100 mbar	100 mbar	100 mbar	20 mbar
TBCL/TMIn = 0	> 100 d/cm <sup>2</sup> $\varnothing > 20 \mu\text{m}$	<150 d/cm <sup>2</sup> $\varnothing > 20 \mu\text{m}$	> 100 d/cm <sup>2</sup> $\varnothing > 20 \mu\text{m}$	> 80 d/cm <sup>2</sup> $\varnothing = 20 \mu\text{m}$	> 20 d/cm <sup>2</sup> $\varnothing = 20 \mu\text{m}$	
TBCL/TMIn = 10				> 80 d/cm <sup>2</sup> $\varnothing > 100 \mu\text{m}$	> 20 d/cm <sup>2</sup> $\varnothing < 10 \mu\text{m}$	> 30 d/cm <sup>2</sup> $\varnothing < 10 \mu\text{m}$
TBCL/TMIn = 20				> 80 d/cm <sup>2</sup> $\varnothing > 150 \mu\text{m}$		

Légende : 1) d/cm<sup>2</sup> signifie défaut/cm<sup>2</sup> de substrat.

2)  $\varnothing$  représente le diamètre moyen en  $\mu\text{m}$  des défauts rencontrés.

On s'aperçoit ici que la densité des défauts de surface diminue avec l'augmentation de la pression et avec celle de la température. L'ajout de Chlore n'agit pas ou très peu sur la densité de défauts dans les gammes de conditions de croissance explorées. Le diamètre moyen des défauts diminue aussi avec l'augmentation de la température et de la pression. En revanche, le Chlore influence grandement le diamètre des défauts en fonction du régime de croissance, comme le montre la figure I-21. Pour 635°C, plus on ajoute du Chlore plus le diamètre des défauts de surface augmente. Alors que pour des températures supérieures (670°C), l'ajout de TBCL n'a plus d'action sur le diamètre moyen des défauts (cf. figure I-22). De plus, pour 670°C – 20 mbar et 670°C – 100 mbar, le diamètre moyen des défauts n'augmente pas non plus. La rugosité de surface est stable pour le jeu de conditions de croissance exploré, avec une très légère augmentation pour les basses pressions, sans influence du TBCL.

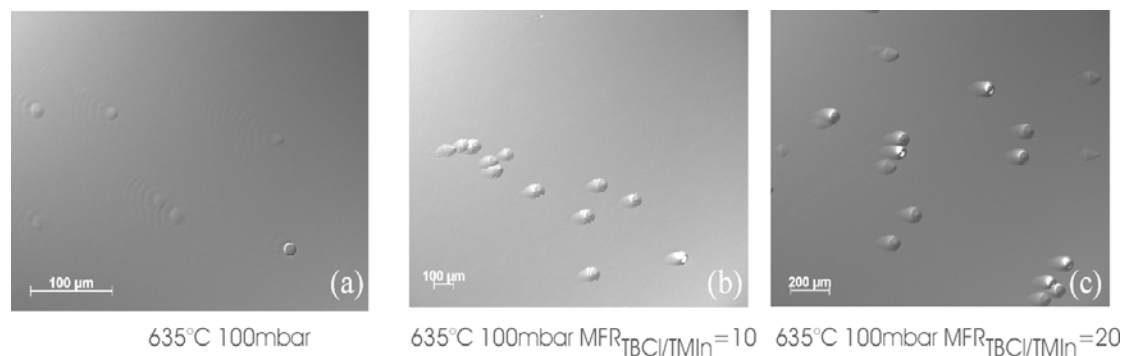


Fig. I-21 : Evolution de la morphologie de surface de couches d'InP épitaxiées à 635°C – 100 mbar sans (a) et avec (b et c) ajout de TBCL.

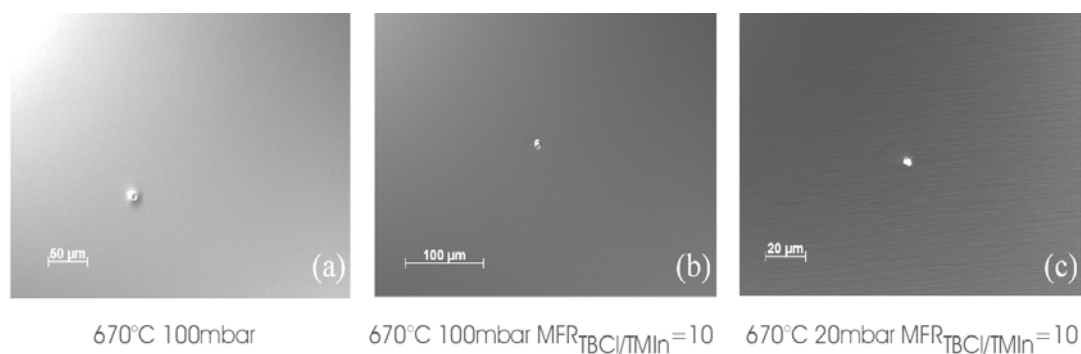


Fig. I-22 : Evolution de la morphologie de surface de couches d'InP épitaxiées à 670°C – 20 mbar et 100 mbar sans (a) et avec (b et c) ajout de TBCL.

En conclusion, nous retiendrons que de bonnes morphologies de surface s'obtiennent pour de hautes températures de croissance (de l'ordre de 670°C et plus), sans que la pression n'ait d'influence remarquable dans la gamme 20 – 100 mbar. Pour des raisons de configuration des sources organométalliques ( $T_{bulleur} < T_{amb.}$  et  $P_{bulleur} < P_{totale}$ ), nous ne travaillerons pas au-dessus de 100 mbar de pression totale dans le réacteur.

### **I.3.1.2 L'influence du TBCL sur la vitesse de croissance**

Le Tertio-Butyle de Chlore est un précurseur avec un certain pouvoir de gravure sur les composés III-V à base d'Indium ou de Gallium. Ceci est dû à la formation de complexes atome-III / x atomes de Chlore (du type  $InCl_x$ ,  $GaCl_x$ ) qui sont excessivement volatiles en comparaison des autres espèces présentes dans l'atmosphère de croissance [I.27 à I.43]. Ainsi, lorsqu'on ajoute du TBCL au cours de l'épitaxie d'InP, il se produit à la fois de la croissance et de la gravure.

Si les complexes  $\text{InCl}_x$  n'atteignent pas la surface de croissance du fait qu'ils sont très volatiles par rapport aux autres éléments présents dans le réacteur, alors l'action du TBCl peut se considérer comme un appauvrissement en atomes d'Indium à la surface du substrat. La vitesse de croissance de la MOVPE étant régie par la concentration d'éléments III, une diminution de la concentration d'Indium atomique sur la surface de croissance conduit à une réduction de la vitesse de croissance. En d'autres termes, plus la proportion de TBCl augmente, plus il y a formation d' $\text{InCl}_x$  et donc plus la vitesse de croissance de l'InP diminue. Les graphiques I-23 (a), (b) et (c) suivants montrent cet effet de réduction de la vitesse en présence de TBCl, pour de l'InP épitaxié dans différentes conditions et pour différentes valeurs du MFR de TBCl/TMIn.

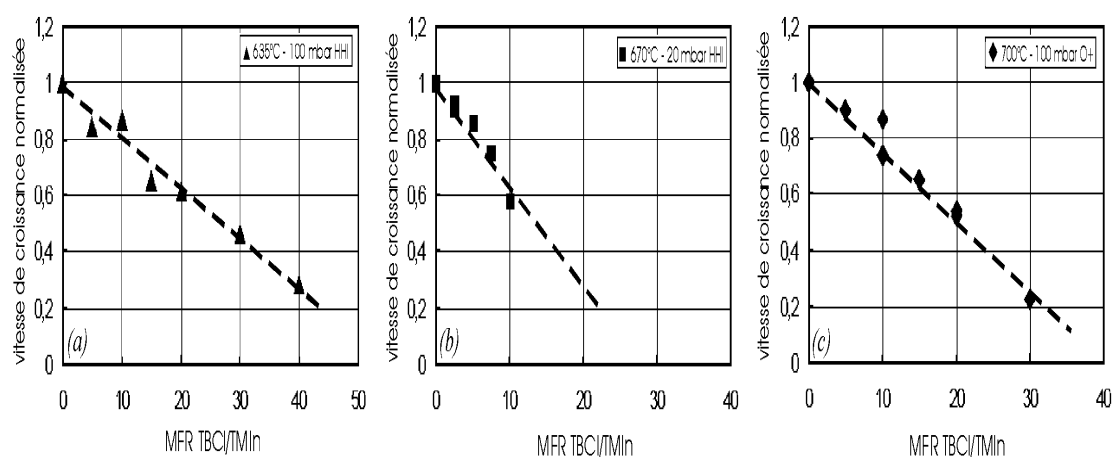


Fig. I-23 : Evolution de la vitesse de croissance d'InP en fonction de la teneur en TBCl pour différentes conditions d'épitaxie.

On remarque que la vitesse de croissance de l'InP diminue linéairement et proportionnellement à l'ajout de TBCl jusqu'à MFR TBCl/TMIn = 40. D'autre part, la diminution de la vitesse de dépôt est d'autant plus forte que la température de croissance est élevée, par exemple entre 635°C – 100 mbar (a) et 700°C – 100 mbar (c). De même entre 700°C – 100 mbar (c) et 670°C - 20 mbar (b), plus la pression du réacteur diminue, plus la réduction de la vitesse de croissance est forte.

Il est possible d'expliquer ces tendances comme suit. Pour les plages de températures (635 – 700°C) et de pression (20 – 100 mbar) explorées ici, le TMIn qui transite au dessus du substrat chauffé se dissocie pratiquement complètement. Le rapport  $[V]/[III]$  ayant été fixé autour de 100 et le flux de TMIn entrant dans le réacteur étant constant, la vitesse initiale de croissance (sans ajout de TBCl) est donc

pratiquement constante ( $3 \mu\text{m/h}$ ) quelles que soient les conditions choisies de température et de pression entre  $635 - 700^\circ\text{C}$  et  $20 - 100 \text{ mbar}$ .

Une augmentation de la température de croissance de  $635^\circ\text{C}$  à  $700^\circ\text{C}$  accroît l'énergie thermique des précurseurs, mais avec peu d'influence sur le TMIIn dans cette gamme de température (c'est le régime II de la figure I-7). En revanche, l'action sur la dissociation du TBCl est plus importante. Pratiquement tous les atomes de Chlore formés après dissociation du TBCl réagissent avec des atomes d'Indium pour former des  $\text{InCl}_x$ . L'augmentation de la température conduit donc à la formation d'une plus grande quantité d' $\text{InCl}_x$  et à une diminution plus rapide de la vitesse de croissance quand le MFR TBCl/TMIIn augmente. C'est bien ce que l'on observe entre les graphiques (a) et (c) de la figure I-23. Pour MFR TBCl/TMIIn = 20 par exemple, la vitesse de croissance vaut  $1.8 \mu\text{m/h}$  à  $635^\circ\text{C} - 100 \text{ mbar}$  et  $1.5 \mu\text{m/h}$  à  $700^\circ\text{C} - 100 \text{ mbar}$ .

Entre  $700^\circ\text{C} - 100 \text{ mbar}$  et  $670^\circ\text{C} - 20 \text{ mbar}$  pour MFR TBCl/TMIIn = 10, la vitesse de croissance diminue aussi de  $2.2 \mu\text{m/h}$  à  $1.7 \mu\text{m/h}$  du fait de la diminution de pression, l'augmentation de température n'étant ici pas suffisante pour renverser la tendance. La diminution de la pression du réacteur induit une augmentation de la diffusion des espèces sur la surface de croissance. En présence de TBCl, cela se traduit par une efficacité plus grande du TBCl et la formation plus importante d' $\text{InCl}_x$ , responsables de la réduction de la vitesse de croissance lors de l'augmentation du MFR TBCl/TMIIn.

Etant donné que les futures épitaxies seront effectuées sur des rubans de l'ordre de  $5$  ou  $6 \mu\text{m}$  de haut, on essaiera de rester dans des régimes de croissance d'InP avec une vitesse de croissance de l'ordre de  $2/2.5 \mu\text{m/h}$  afin de limiter la durée des reprises d'épitaxie.

### **I.3.1.3 L'influence du TBCl sur le dopage résiduel**

Il reste, avant de traiter la croissance sur ruban, à s'assurer de la qualité du matériau épitaxié en présence de TBCl. En effet, le niveau de dopage résiduel de l'InP ne doit pas évoluer, preuve qu'aucune incorporation indésirable d'impureté n'est due à l'ajout de TBCl. D'autre part, il faut vérifier que le Chlore du TBCl ne s'incorpore pas non plus. Le graphique I-25, montre deux profils SIMS de couches d'InP réalisées avec et sans ajout de TBCl.

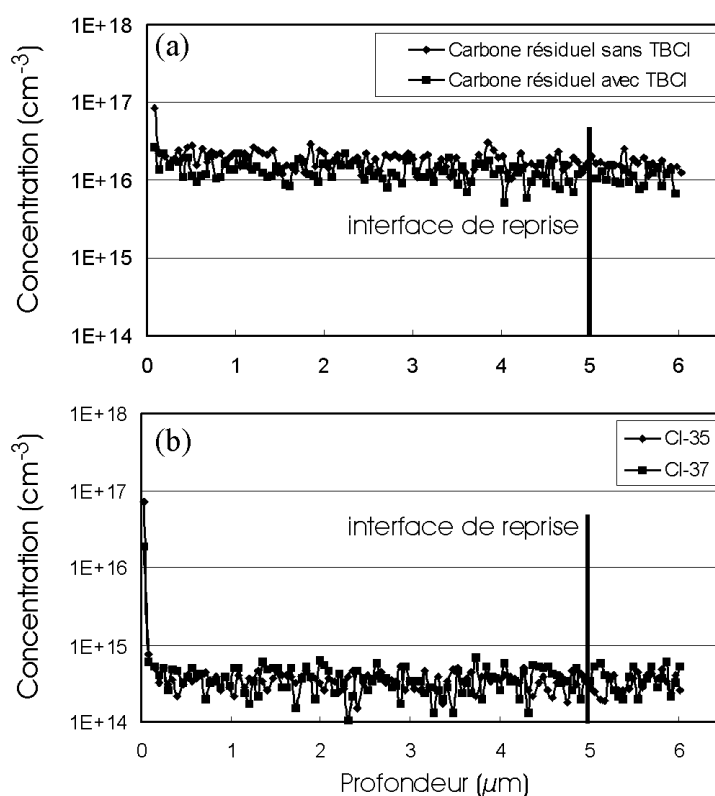


Fig. I-25 : Profils SIMS du Carbone (a) et du Chlore (b) résiduel dans une couche d'InP épitaxiée en présence de TBCL (b) et avec et sans TBCL (a).

Le niveau de Chlore détecté par SIMS à partir de deux isotopes différents (Cl-35 et Cl-37), reste inférieur à la limite de détection, preuve qu'il n'y a pas de trace de Chlore dans les 5  $\mu\text{m}$  de la couche ni dans le substrat. De plus, entre la couche sans addition de TBCL et celle avec, il n'y a pas non plus d'augmentation détectable du niveau résiduel de Carbone dans l'InP alors que le Tertio-Butyle de Chlore ou  $(\text{CH}_3)_3\text{CCl}$  en contient. Cette absence d'incorporation de Carbone provenant du composé Chloré a aussi été observée dans le cas du  $\text{CCl}_4$  [I.28,I.29].

Les mesures par effet Hall du niveau de dopage résiduel et de la mobilité des porteurs dans des couches d'InP non intentionnellement dopé et épitaxiées avec et sans ajout de TBCL, ont donné des résultats au dessus de  $3500 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  pour la mobilité et inférieurs à  $10^{15} \text{ cm}^{-3}$  pour la densité de porteurs résiduels indifféremment de la présence de Chlore. Ceci montre que le TBCL n'a pas eu d'influence sur la pureté des couches d'InP. Cet aspect important et avantageux du TBCL sera de nouveau abordé dans le chapitre II lors de la croissance d'InP semi-isolant dopé Fe.

En conclusion, nous avons vu que l'addition de TBCL dans la phase vapeur lors de la croissance d'InP sur substrat plan influençait essentiellement la morphologie de

surface et la vitesse de croissance. La taille et la densité des défauts de surface sont diminuées pour des températures supérieures à 670°C, sans influence de la pression du réacteur dans la gamme 20 – 100 mbar. Au dessus de 670°C, le TBCl n'a pas d'influence sur la taille et la densité des défauts de surface. Cependant, pour des températures inférieures, plus il est présent en forte quantité plus le diamètre moyen des défauts augmente (jusqu'à 100 µm pour MFR TBCl/TMIn = 20 à 635°C). Nous avons aussi remarqué que la vitesse de croissance sous l'action du TBCl diminuait avec l'augmentation de la température d'épitaxie (entre 635 et 700°C) ou avec la réduction de la pression du réacteur (de 100 et 20 mbar). Nous n'avons pour finir pas observé d'augmentation du niveau résiduel de Carbone ou de Chlore dans l'InP avec et sans ajout de TBCl au cours de l'épitaxie. La pureté des couches est donc restée inchangée.

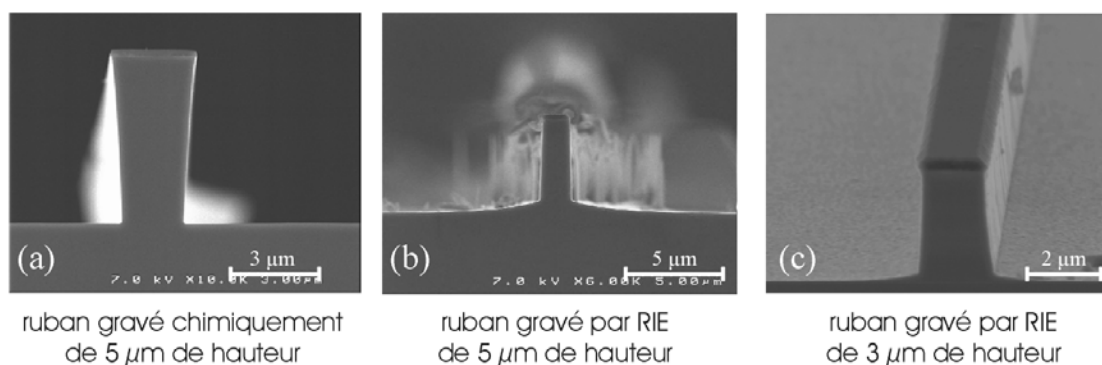
### **I.3.2 La MOVPE assistée Chlore sur substrat gravé et masqué**

La deuxième partie de cette étude concerne la croissance sur substrat gravé sous forme de rubans masqués par un diélectrique selon la technologie décrite dans la figure I-10. Dans cette partie, nous allons étudier l'influence du TBCl sur la croissance sur substrat gravé. En plus des paramètres de température, pression et fraction molaire MFR TBCl/TMIn, nous tiendrons compte d'un facteur supplémentaire : la forme des rubans qui seront enterrés par épitaxie MOVPE assistée TBCl.

En effet, rappelons que notre objectif concerne l'étude de la MOVPE assistée Chlore est son application à la réalisation de modulateurs électroabsorbants sur substrat d'InP de façon sélective et « planarisée ». Comme nous le verrons plus en détail dans le chapitre II, les modulateurs électroabsorbants se présentent sous forme de rubans masqués par un diélectrique ( $\text{Si}_3\text{N}_4$  ou  $\text{SiO}_2$ ) et gravés dans un substrat, ce qui explique la forme des substrats utilisés ici. La sélectivité de la reprise est nécessaire à la fabrication des composants à partir des rubans enterrés de même que les reliefs élevés de part et d'autre des rubans enterrés la rendent impossible. Afin d'assurer la comptabilité avec la technologie post-épitaxiale de fabrication des composants, cette partie est consacrée à la réduction des ces reliefs (« surcroissances ») lors d'une étape de « planarisation », encore appelée « réduction des surcroissances » qui devrait aboutir dans le meilleur des cas à la reprise idéale de la figure I-11.

En dehors des paramètres de croissance dont nous allons détailler l'influence de façon exhaustive, la forme initiale du ruban à enterrer est déterminante pour l'obtention de la sélectivité et de la planarisation de la reprise. La forme des rubans dépend essentiellement des procédés de gravure utilisés. Ces procédés se classent en

deux catégories dites par « voie humide » et par « voie sèche ». La gravure humide consiste à utiliser une solution chimique d'attaque (acide) et de plonger le substrat dans celle-ci. En fonction de la solution choisie, l'attaque peut être anisotrope et ne graver que le matériau dans des zones non protégées par un masque diélectrique. On obtient ainsi des rubans dont la hauteur dépend du temps de la gravure et la forme de la solution utilisée (cf. fig. I-27-a). Dans le cas de la gravure sèche, les rubans sont obtenus par gravure par un plasma ionique, tel que dans la technique dite « Reactive Ion Etching » (RIE), accéléré et orienté par un champ radiofréquence. Il est possible d'optimiser le plasma pour que, par actions chimique et mécanique, seules les zones de semi-conducteur non masquées par un diélectrique soient attaquées. On obtient là encore des rubans dont la hauteur dépend du temps de gravure et la forme de la nature et de la réactivité du plasma utilisé (cf. fig. I-27-b-c).

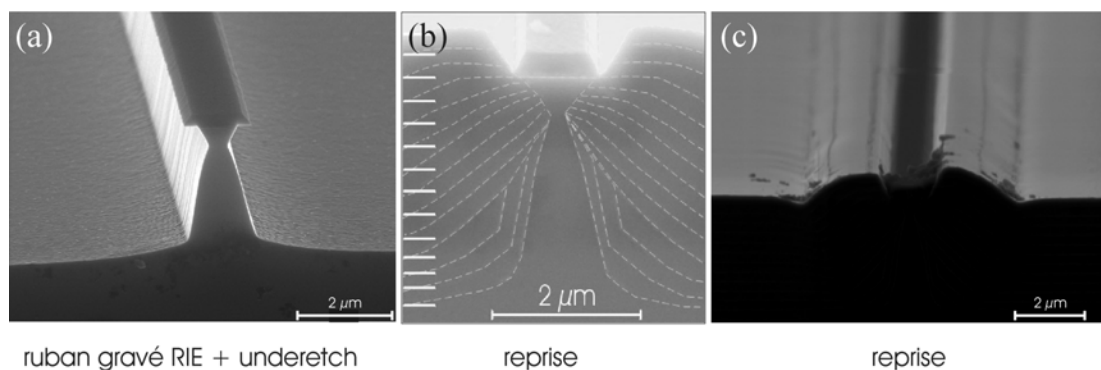


*Fig. I-27 : Images MEB de rubans gravés dans un substrat d'InP de façon humide (a) ou sèche (b et c) pour différentes hauteurs de rubans. Les rubans sont masqués par un diélectrique ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ) de 250 nm d'épaisseur.*

Ces deux techniques sont très différenciables par la qualité et la forme des rubans obtenus. La gravure humide ne laisse par exemple aucun dépôt résiduel sur le fond de gravure ni sur les flancs des rubans contrairement à la gravure RIE. Ces dépôts proviennent essentiellement de résidus polymères formés lors de l'attaque par plasma. La gravure RIE peut aussi créer une faible rugosité sur le fond de gravure ( $< 100$  nm) et les flancs des rubans ( $< 50$  nm). Néanmoins, résidus et rugosité peuvent être éliminés par attaque chimique dite de « restauration » de la surface, qui dépend, contrairement à la gravure de rubans, essentiellement de la nature de la solution et est donc très simple à mettre en œuvre de façon très reproductible. En comparaison de la gravure chimique, la RIE est très directive et ne crée pas d'angle rentrant dans les flancs des rubans (cf. fig. I-27-a). Ces angles dépendent de la température de gravure, de la nature et des dimensions du masque diélectrique utilisé (épaisseur et surface masquée) et de la nature de la solution d'attaque. Ils sont donc difficiles à maîtriser et

à reproduire. On utilisera pour cette raison des rubans gravés par RIE et restaurés pour éliminer le résidus polymères et la faible rugosité après gravure.

Ces aspects de gravure ont été utilisés pour améliorer la sélectivité et la planarisation lors de la reprise par MOVPE sans addition de Chlore. En effet, en combinant gravure sèche puis humide on obtient des formes de ruban (cf. fig. I-28-a) propices à l'amélioration de la sélectivité et à la réduction des hauteurs des surcroissances en bordures de ruban (cf. fi. I-28-b-c).



*Fig. I-28 : Images MEB d'un ruban d'InP de 3  $\mu\text{m}$  de hauteur recouvert par un masque diélectrique ( $\text{SiN}_x$ ) de 250 nm d'épaisseur gravé par RIE (a) et repris en MOVPE sans addition de Chlore (b et c).*

Après la reprise par MOVPE sans addition de Chlore, on observe une certaine amélioration de la sélectivité et de la planarisation de la reprise sur ce ruban de 3  $\mu\text{m}$  de hauteur. Malgré tout, le problème de la hauteur des rubans dans la planarisation des reprises reste entier car dès que les rubans dépassent 4  $\mu\text{m}$  de hauteur, les fortes surcroissances réapparaissent et la sélectivité se détériore [I.44].

Pour étudier l'influence du TBCl sur la planarisation et la sélectivité des reprises MOVPE, nous avons effectué des croissances sur rubans masqués de différentes formes et de différentes hauteurs (3 à 5  $\mu\text{m}$ ) en fonction des conditions d'épitaxie : température (635 à 700°C), pression (20 à 100 mbar) et proportion de TBCl (MFR TBCl/TMIn = 0 à 50). Dans la première phase, l'étude est menée sur la référence de reprise de croissance sans addition de TBCl (I.3.2.1 et I.3.2.2). L'influence du TBCl est étudiée dans le paragraphe I.3.2.3.

### **I.3.2.1 L'influence de la température sans addition de TBCl**

Toutes conditions expérimentales égales par ailleurs, la température de croissance influe sur la rugosité de surface après reprise et sur la forme des surcroissances (cf. fig. I-29, I-30 et I-31). A 620°C (figure I-29), la rugosité de surface est importante et



les surcroissances représentent plus de la moitié de la hauteur des rubans (environ  $1.4\ \mu\text{m}$  pour des rubans de  $3\ \mu\text{m}$  de hauteur). La sélectivité est médiocre car on peut observer soit des ponts de matériau joignant les deux côtés de part et d'autre des rubans, soit des surcroissances qui s'étalent partiellement sur le masque diélectrique. D'autre part, on peut aussi remarquer que la croissance ne s'est pas effectuée de façon parfaitement continue avec les flancs des rubans. On observe des trous dans le matériau et des tranchées partant de la surface vers les flancs selon la direction (111).

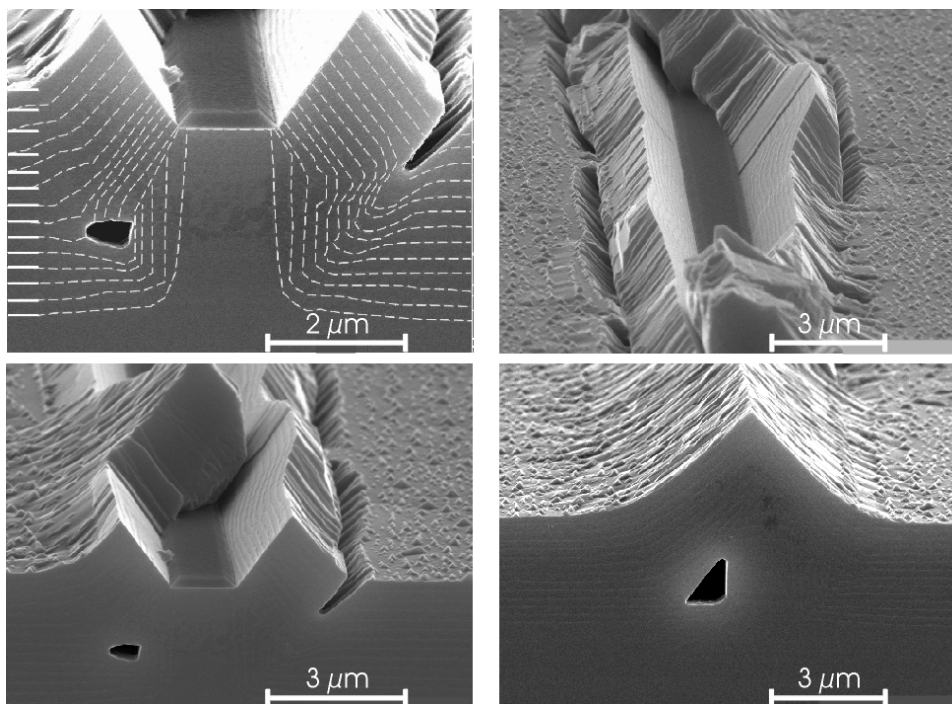
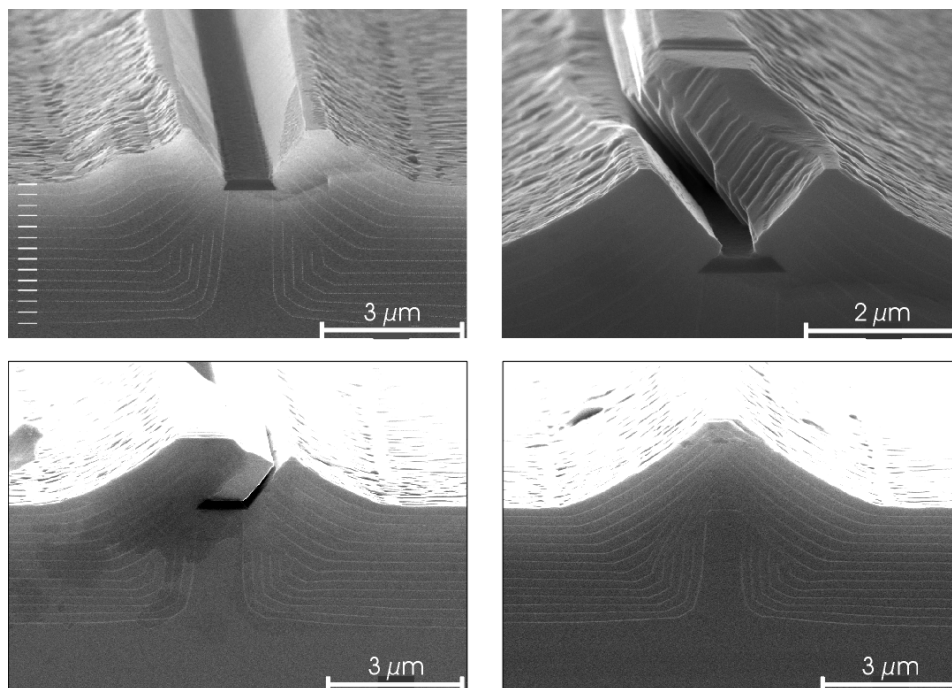
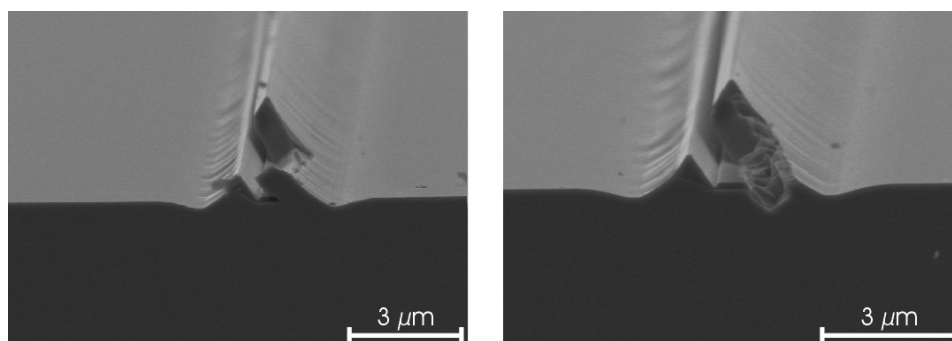


Fig. I-29 : Images MEB de différents rubans de  $3\ \mu\text{m}$  de hauteur recouverts par  $250\ \text{nm}$  de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  sur le même échantillon repris en MOVPE sans addition de TBCL à  $620^\circ\text{C} - 100\ \text{mbar}$ .

En augmentant la température de  $620$  à  $635^\circ\text{C}$  (cf. fig. I-30), on s'aperçoit que la rugosité diminue par rapport à celle observée précédemment. La continuité du matériau repris est aussi améliorée car on n'observe plus de trous dans le matériau épitaxié ni de tranchées partant de la surface vers le ruban. Les hauteurs des surcroissances de part et d'autre du masque diélectrique sont aussi réduites mais atteignent malgré tout toujours plus de la moitié de la hauteur des rubans (environ  $1.6\ \mu\text{m}$  pour des rubans de  $3\ \mu\text{m}$  de hauteur). La sélectivité est un peu meilleure que pour  $620^\circ\text{C} - 100\ \text{mbar}$  mais on distingue toujours des ponts de matériau joignant les deux côtés des rubans et des surcroissances recouvrant une partie du masque diélectrique.



*Fig. I-30 : Images MEB de différents rubans de 3  $\mu\text{m}$  de hauteur recouverts par 250 nm de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  sur le même échantillon repris en MOVPE sans addition de TBCL à 635°C – 100 mbar.*



*Fig. I-31 : Images MEB de rubans de 3  $\mu\text{m}$  de hauteur recouvert par 250 nm de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  repris en MOVPE sans addition de TBCL à 670°C – 100 mbar.*

Sur la figure I-31, la température de reprise sans TBCL est augmentée jusqu'à 670°C, toujours pour 100 mbar de pression. Ni la sélectivité ni la planarisation ne sont améliorées par rapport aux autres températures. On observe toujours la présence de ponts de matériau et de fortes surcroissances recouvrant tout ou partie du masque diélectrique. En revanche, la continuité entre le ruban et le matériau repris est bonne et il n'y a plus de rugosité de surface. Il faudra tenir compte de cet aspect lors de l'optimisation des conditions de reprise assistée TBCL sur rubans contenant une structure modulateur.

Le tableau suivant I-32, regroupe les mesures des rapports de surcroissances ramenées à la hauteur des rubans repris pour les trois conditions précédentes. Sans addition de TBCL au cours de la reprise, on remarque que la hauteur des surcroissances diminue avec l'augmentation de la température d'épitaxie.

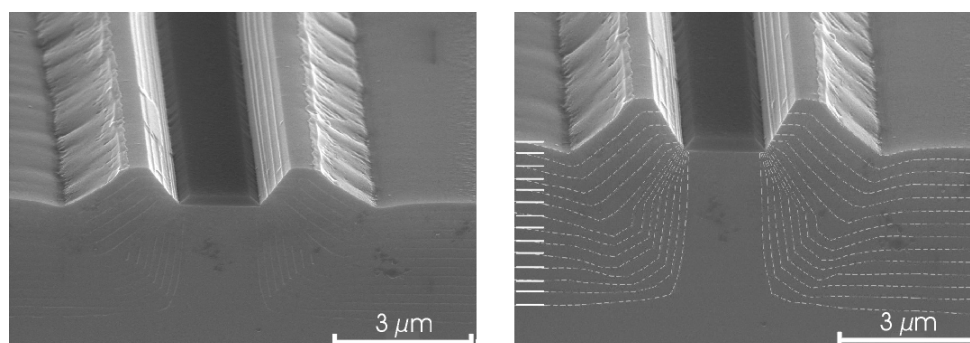
*Tableau I-32 : Tableau comparatif des rapports de surcroissances ramenées à la hauteur des rubans en fonction des conditions d'épitaxie.*

620°C	100 mbar	635°C	100 mbar	670°C	100 mbar
67%		53%		45%	

En conclusion, sans addition de TBCL, l'augmentation de la température de croissance au-dessus de 670°C semble favoriser la diminution de la rugosité de surface et celle des surcroissances au voisinage des rubans repris, avec un minimum atteint de 45 % de surcroissance pour 670°C – 100 mbar

### **I.3.2.2 L'influence de la pression sans adition de TBCL**

Sans addition de TBCL, l'augmentation de la pression du réacteur sur la morphologie des reprises sur rubans masqués du  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , se traduit par une forte diminution de la sélectivité (cf. fig. I-33 et I-34). En effet, en augmentant la pression de 20 à 150 mbar, l'adsorption des espèces sur la surface augmentent et la mobilité des ad-espèces diminue. La faible augmentation de température (670 à 700°C) n'est pas suffisante pour renverser cet effet. La sélectivité de croissance étant fonction des flux d'adsorption et de la mobilité des espèces, elle diminue aussi.



*Fig. I-33 : Images MEB d'un ruban de 3 μm de hauteur repris en MOVPE sans adition de TBCL à 670°C – 20 mbar.*

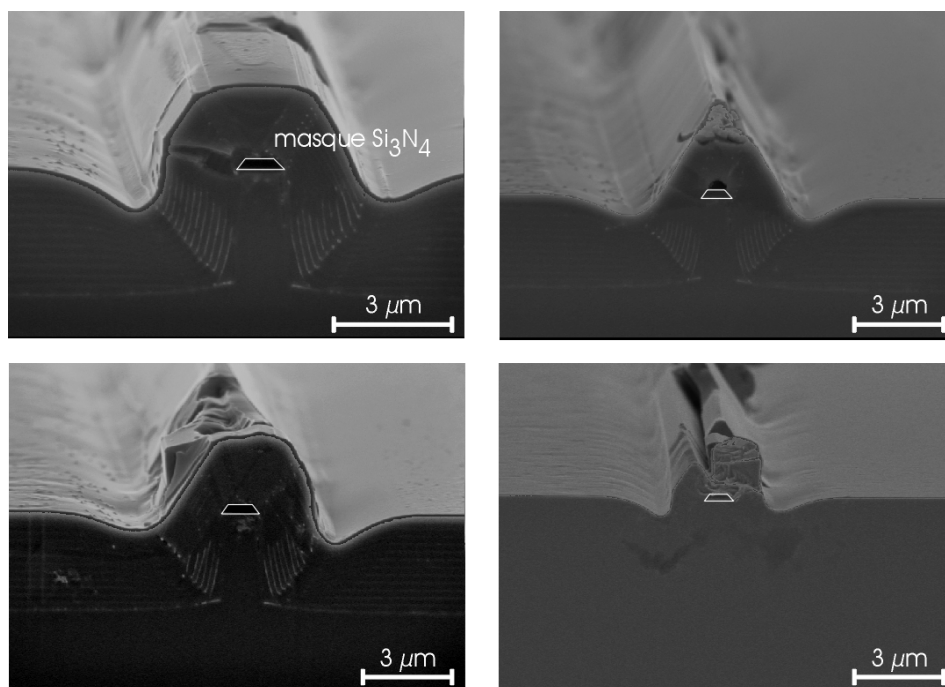


Fig. I-34 : Images MEB de différents rubans de  $3\ \mu\text{m}$  de hauteur sur le même échantillon repris en MOVPE sans adition de TBCl à  $700^\circ\text{C} - 150\ \text{mbar}$ .

Lorsque la pression dans le réacteur est trop forte, les espèces qui arrivent sur les zones masquées perdent la majeure partie de leur énergie par collision et n'ont pas la possibilité de diffuser sur la surface pour atteindre le semi-conducteur ou se désorber. Des amas amorphes commencent par se former sur les rubans et créent des germes à partir desquels un dépôt de matériau cristallin est initié (cf. fig. I-34). La perte de sélectivité est totale dans ce cas. Dans la gamme de pressions explorées (20 – 150 mbar), la rugosité de surface n'a pas été affectée étant donné que les températures choisies étaient toujours supérieures à  $670^\circ\text{C}$ . La rugosité était donc toujours faible. Le tableau suivant I-35 regroupe les mesures des surcroissances rapportées à la hauteur des rubans pour différentes pressions de croissance.

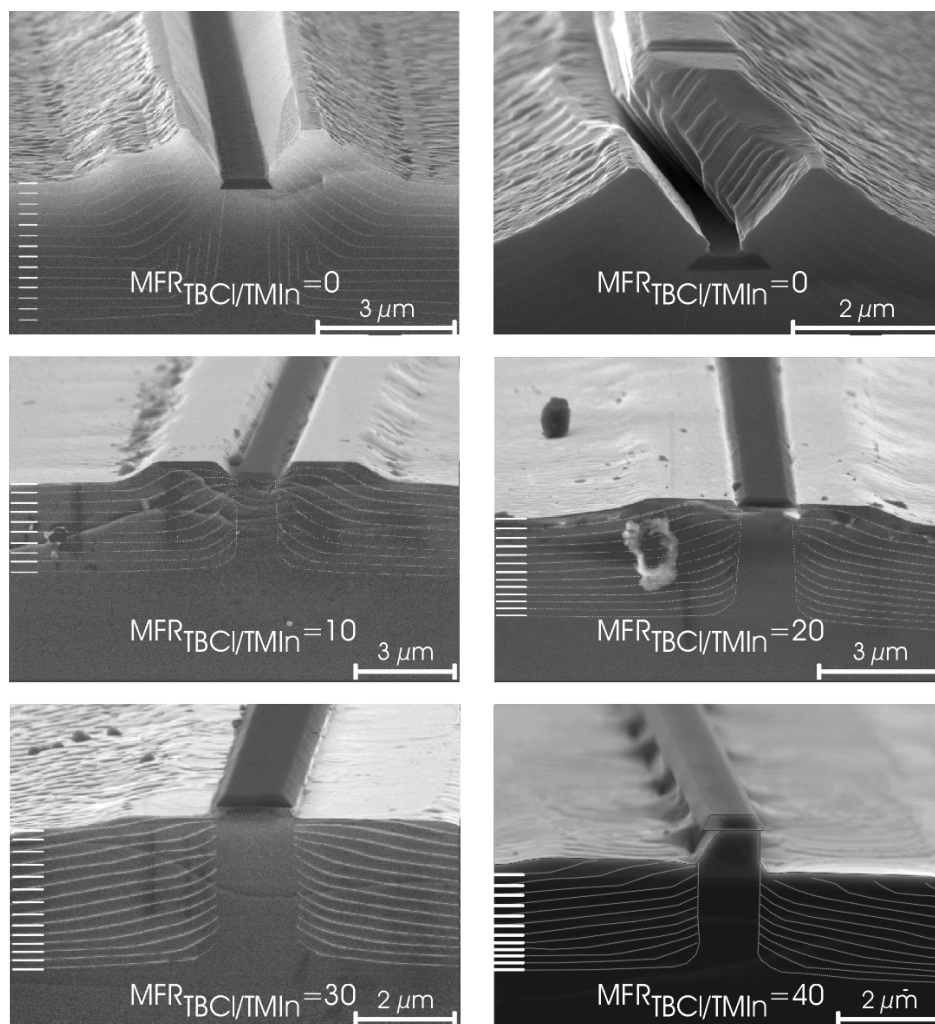
Tableau I-35 : Tableau comparatif des rapports de surcroissances ramenées à la hauteur des rubans en fonction des conditions d'épitaxie.

670°C – 20 mbar	670°C – 100 mbar	700°C – 150 mbar
31%	45%	81%

En conclusion, sans ajout de TBCl, l'augmentation de la pression du réacteur lors de reprises d'épitaxie par MOVPE sur substrats gravés et masqués diminue fortement la sélectivité des reprises sans effet notable sur la rugosité.

### I.3.2.3 L'influence du TBCL

Nous allons maintenant observer l'influence du Tertio-Butyle de Chlore sur la croissance sur rubans masqués par un diélectrique de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  de 250nm d'épaisseur. Pour cela nous allons faire varier la pression de 20 à 100 mbar, la température de 635°C à 700°C) et le MFR TBCL/TMIn de 0 à 50 maximum en fonction des conditions de température et de pression. Dans cette phase préliminaire de l'étude de l'influence du TBCL, nous avons travaillé essentiellement sur des rubans de 3  $\mu\text{m}$  de hauteur afin d'éviter des temps de croissance trop longs. L'effet de la hauteur et de la forme des rubans sur la croissance en présence de TBCL est traité dans le paragraphe suivant (I.3.2.4).



*Fig. I-36 : Images MEB d'un ruban de 3  $\mu\text{m}$  de hauteur repris en MOVPE à 635°C – 100 mbar avec addition progressive de TBCL. Les deux images à MRF TBCL/TMIn = 0 proviennent du même échantillon.*

Pour des reprises effectuées à  $635^{\circ}\text{C}$  – 100 mbar (cf. fig. I-36), il existe une certaine rugosité de surface sans ajout de TBCl. En augmentant le MFR TBCl/TMIn de 0 à 40, on voit qu'elle diminue et que la hauteur des surcroissances sur les bords des rubans diminue également. Pour un temps de croissance maintenu constant, plus le MFR TBCl/TMIn augmente, moins l'épaisseur de matériau repris atteint la hauteur du ruban.

A partir de MFR TBCl/TMIn = 30 on observe que la présence de TBCl au cours de la croissance engendre une gravure du ruban. Elle est faiblement présente pour MFR TBCl/TMIn = 30 juste sous le masque diélectrique, mais elle est très apparente pour MFR TBCl/TMIn = 40 dans les flancs du ruban. Pour un MFR TBCl/TMIn supérieur à 30, la rugosité de surface recommence à se détériorer du fait de l'effet de gravure engendré par la présence de TBCl. A partir de MFR TBCl/TMIn = 10, la sélectivité est néanmoins très bonne et c'est la première conclusion que nous retiendrons suite à la présence de TBCl au cours de l'épitaxie.

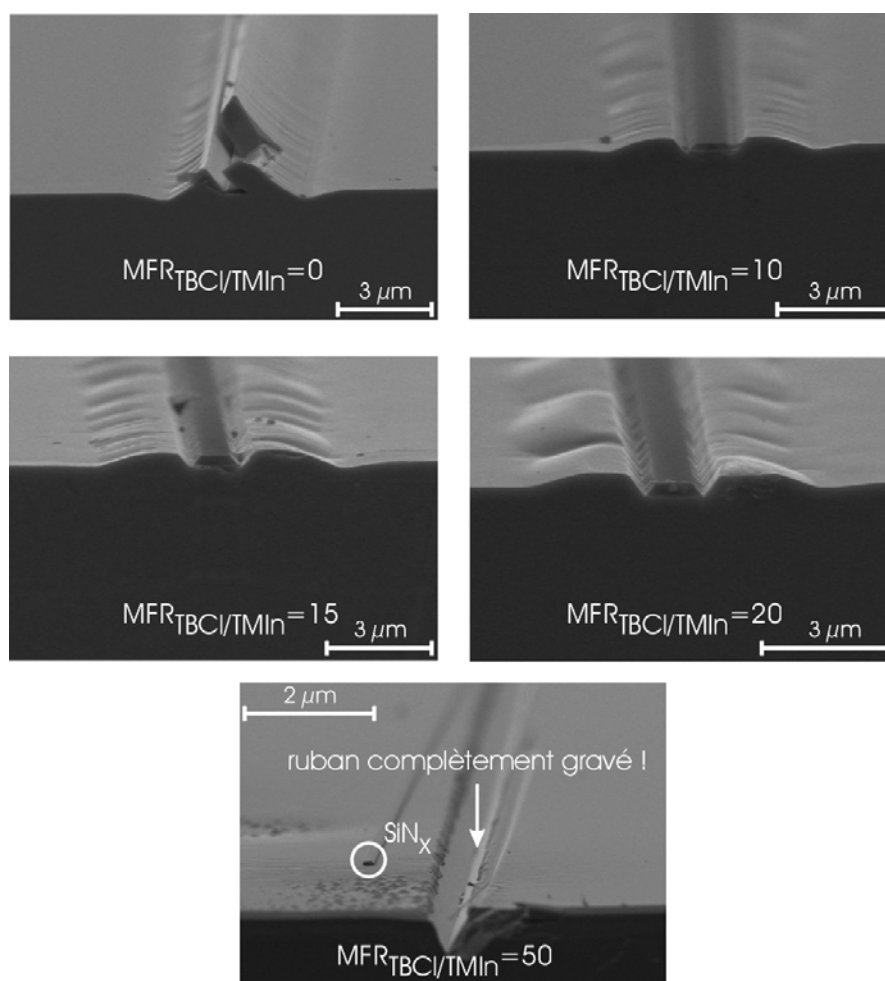


Fig. I-37 : Images MEB d'un ruban de  $3\ \mu\text{m}$  de hauteur repris en MOVPE à  $670^{\circ}\text{C}$  – 100 mbar avec addition progressive de TBCl.

Dans une deuxième phase, la température de croissance a été augmentée de 635°C à 670°C, toujours à 100 mbar de pression, mais en compensant la perte de vitesse de croissance en augmentant le temps de l'épitaxie (cf. figure I-37). Dans ce cas on remarque que la rugosité de surface après reprise est faible quelle que soit le MFR TBCL/TMIn, compris entre 0 et 50. Ceci indique que pour ce régime de température (670°C), l'ajout de TBCL n'induit pas de détérioration de la rugosité comme on a pu le voir pour 635°C. La sélectivité est excellente à partir de MFR TBCL/TMIn = 10, comme on l'a vu précédemment pour 635°C – 100 mbar. D'autre part, plus le MFR TBCL/TMIn augmente, plus la gravure surpasse la croissance. C'est ce que l'on observe par exemple pour MFR TBCL/TMIn = 50 avec la gravure complète du ruban sans aucune croissance réalisée et la formation de plan (111) dans le substrat à l'emplacement du ruban. Cet aspect de révélations de plans (111) est décrit dans la littérature [I.42]. lors des gravures effectuées dans le réacteur MOVPE en présence d'un précurseur à base de Chlore

Pour ces épitaxies, les mesures du rapport des surcroissances ramenées à la hauteur des rubans sont regroupées dans le tableau I-38. Une diminution importante de ce rapport est observée entre MFR TBCL/TMIn = 0 et MFR TBCL/TMIn = 10 permettant d'obtenir une bonne planarisation de la reprise de croissance sur rubans de 3 µm de hauteur. Toutefois, pour des valeurs de MFR TBCL/TMIn au-delà de 10, on ne remarque pas d'évolution forte du taux de surcroissance. En effet, il diminue faiblement et on observe une légère déformation des formes des surcroissances au voisinage du masque. Il se forme des tranchées perpendiculairement à la direction des rubans, résultant d'un début de gravure par le TBCL.

*Tableau I-38 : Tableau comparatif des rapports de surcroissances ramenées à la hauteur des rubans en fonction des conditions d'épitaxie.*

MFR <sub>TBCL/TMIn</sub>	0	10	15	20
670°C – 100 mbar	45%	13%	12%	11%

En conclusion, pour 670°C – 100 mbar, la rugosité demeure faible avec et sans ajout de TBCL au cours de la croissance. La sélectivité et la planarisation sont excellentes dès MFR TBCL/TMIn = 10 avec une stabilisation du rapport des surcroissances autour de 12% pour des valeurs plus fortes du MFR TBCL/TMIn.

L'augmentation de la température en présence de TBCL améliore la morphologie de surface si on ne dépasse pas une certaine proportion de Chlore pendant la croissance. Voyons maintenant si la diminution de pression de croissance permet encore d'améliorer les valeurs des rapports de surcroissance. Pour cela, nous avons

travaillé à 670°C – 20 mbar, en anticipant, grâce aux mesures de vitesse de croissance (cf. fig. I-23), l'effet augmenté du TBCl sur la réduction de la vitesse de croissance et en limitant le MFR TBCl/TMIn à 10.

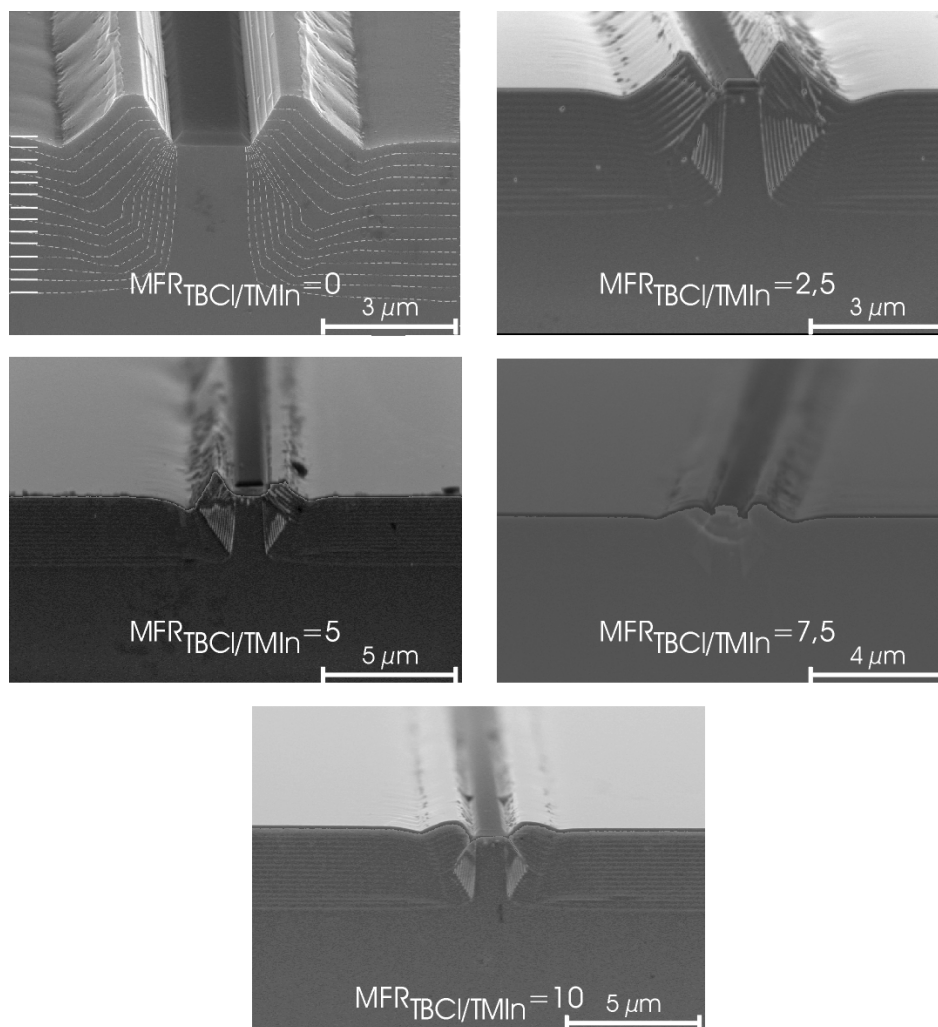


Fig. I-39 : Images MEB d'un ruban de 3 μm de hauteur repris en MOVPE à 670°C – 20 mbar avec addition progressive de TBCl.

Comme pour 670°C – 100 mbar, la rugosité est faible quel que soit l'ajout de TBCl entre MFR TBCl/TMIn = 0 et 10. La sélectivité est aussi excellente avec et sans ajout de TBCl (cf. fig. I-39). Dans ces conditions nous n'avons pas augmenté le MFR TBCl/TMIn jusqu'à obtenir plus de gravure que de croissance car la vitesse était déjà faible pour MFR TBCl/TMIn = 10 ( $> 2 \mu\text{m/h}$ ). Le tableau I-40 donne les mesures des rapports de surcroissances.

Le rapport des surcroissances diminue rapidement avec l'ajout de TBCl. Dès MFR TBCl/TMIn = 7.5 on obtient des valeurs proches de celles obtenues à 670°C – 100 mbar pour MFR TBCl/TMIn = 10 et plus. A 670°C – 20 mbar, le TBCl devenant



très efficace pour de faibles quantités ajoutées, il faudra en tenir compte lors de l'optimisation de conditions de reprise afin de garder une certaine marge de sécurité.

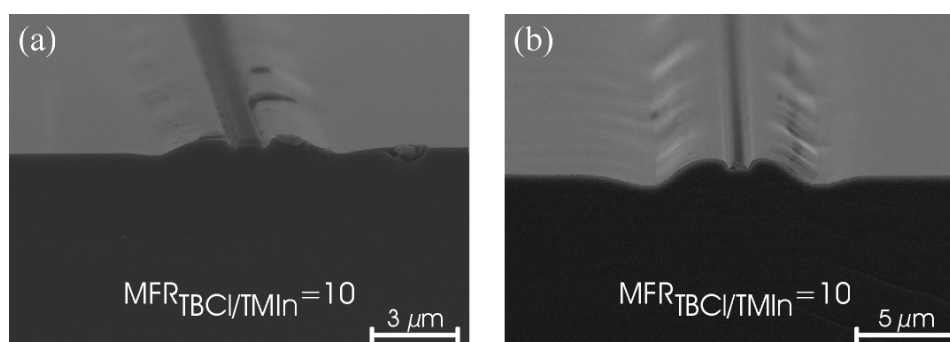
*Tableau I-40 : Tableau comparatif des rapports de surcroissances ramenées à la hauteur des rubans en fonction des conditions d'épitation.*

$MFR_{TBCL/TMIn}$	0	2.5	5	7.5	10
670°C – 20 mbar	31%	29%	22%	14%	10%

Passons maintenant à l'influence du TBCL sur la morphologie de croissance pour des rubans de différentes hauteurs.

### **I.3.2.4 L'influence de la hauteur et de la forme du ruban**

Sans ajout de Chlore au cours de la croissance la sélectivité et la planarisation dépendent fortement de la hauteur des rubans. En effet le temps de croissance, donc la quantité de matière à déposer, augmente avec la hauteur du ruban. En présence de TBCL ce n'est en revanche plus le cas comme le montre la figure I-41. La hauteur des rubans n'a que peu d'influence sur la sélectivité ou la planarisation. Les topologies de croissance sont identiques après reprise MOVPE assistée TBCL ( $MFR_{TBCL/TMIn} = 10$ ) entre un ruban de 3  $\mu m$  de hauteur (cf. fig. I-41-a) et un ruban de 5  $\mu m$  de hauteur (cf. fig. I-41-b).



*Fig. I-41 : Images MEB de deux reprises effectuées à 700°C – 100mbar avec  $MFR_{TBCL/TMIn} = 10$  sur des rubans respectivement de 3  $\mu m$  (a) et 5  $\mu m$  (b) de hauteur.*

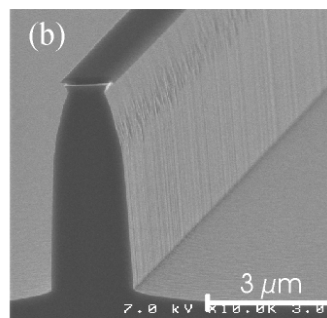
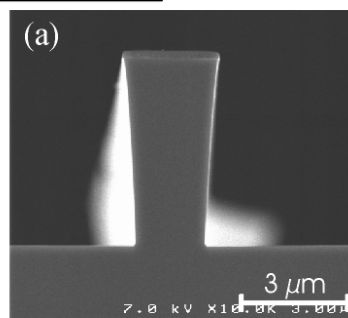
Les rapports des surcroissances entre ces deux reprises effectuées dans les mêmes conditions (700°C – 100 mbar) sont égaux à 12% pour les deux échantillons possédant des rubans orientés dans la direction [011], respectivement de 3 et 5  $\mu m$  de hauteur et 1.5  $\mu m$  de large (cf. tableau I-42).

Tableau I-42 : Tableau comparatif des rapports de surcroissances ramenées à la hauteur des rubans, pour deux rubans repris à  $700^{\circ}\text{C} - 100\text{ mbar}$  et  $\text{MFR TBCl/TMIn} = 10$ .

$700^{\circ}\text{C} - 100\text{ mbar}, \text{MFR}_{\text{TBCl/TMIn}} = 10$	3 $\mu\text{m}$	5 $\mu\text{m}$
	12%	12%

Pour pouvoir effectuer une étape de lithographie sur ces échantillons, c'est la différence de relief sur la surface qui est importante. Ici, même pour le ruban de  $5\text{ }\mu\text{m} \times 1.5\text{ }\mu\text{m}$ , on reste compatible avec une étape de lithographie étant donné que le relief ne dépasse pas le micron ( $\Delta_H \# 0.6\text{ }\mu\text{m}$ ) entre le sommet des surcroissances en bord de ruban et la surface loin des masques. Aussi, les topologies des reprises MOVPE assistées TBCl sont similaires pour des rubans orientés dans la direction [011] quelle que soit la hauteur jusqu'à  $5\text{ }\mu\text{m}$  pour  $700^{\circ}\text{C} - 100\text{ mbar}$  et  $\text{MFR TBCl/TMIn} = 10$ .

avant reprise :



après reprise :

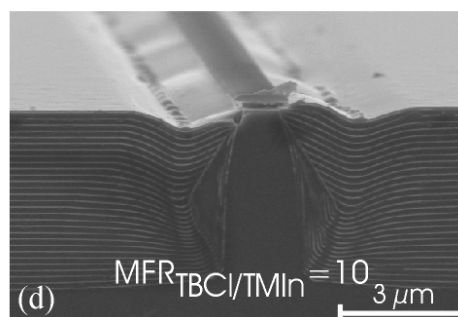
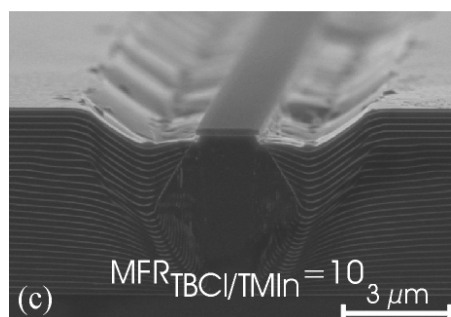


Fig. I-43 : Images MEB de deux reprises (c et d) effectuées à  $670^{\circ}\text{C} - 100\text{ mbar}$  avec  $\text{MFR TBCl/TMIn} = 10$  sur des rubans gravés de façon humide (a) et sèche (b).

Sans ajout de TBCl, la croissance dépend fortement du profil latéral du ruban. Par exemple, si le ruban possède des flancs rentrant ou sortant (type gravure chimique ou sèche respectivement) la topologie de croissance varie. Comme dans le cas de la

figure I-28, cela a déjà été utilisé pour diminuer la hauteur des surcroissances. Par contre, la morphologie de surface après reprise MOVPE assistée Chlore dépend peu de la forme du ruban. La figure I-43 montre deux épitaxies effectuées à  $670^{\circ}\text{C}$  – 100 mbar avec  $\text{MFR TBCL/TMIn} = 10$  sur des rubans de  $5\text{ }\mu\text{m}$  de hauteur et de  $1.5\text{ }\mu\text{m}$  de large orientés selon [011].

Au cours de ces deux reprises, il n'y a pas de surcroissances mais de vallées de part et d'autre des rubans. Cela vient du fait que nous avons introduit des marqueurs (couches d'InP : Si de 20 nm d'épaisseur intercalée tout les 200 nm) au cours de la croissance pour observer son évolution. Cependant, ils ont perturbé la croissance et sont responsables des formes en vallée. Cet effet a uniquement été observé pour les reprises sur ruban de  $5\text{ }\mu\text{m}$  de hauteur. Comme on le verra dans la suite, la topologie sans ces marqueurs de croissance possède des surcroissances et non des vallées.

Malgré la présence des marqueurs dans ce cas, on peut conclure que la dépendance à la forme du ruban des reprises assistées TBCL est relativement faible. Ceci donne une certaine souplesse au procédé, ce qui est un avantage car la forme des rubans n'est pas toujours très aisément contrôlable ou reproductible. C'est un avantage net du procédé de croissance, applicable sans mises au point supplémentaires en fonction de la hauteur et du profil de rubans.

En conclusion, nous avons vu que la croissance assistée par TBCL dans le cas de reprise sur rubans masqués par un diélectrique de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  et orientés selon [011] permettait d'améliorer fortement :

- ❖ La sélectivité de la croissance, sans aucun dépôt de matériau sur les zones masquées au dessus des rubans pour un masque diélectrique de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  de 250 nm d'épaisseur.
- ❖ La planarisation du profil de croissance autour des rubans indépendamment de la forme (gravé chimique ou par voie sèche) et de la hauteur des rubans (entre 3 et  $5\text{ }\mu\text{m}$ ).

Ces deux aspects ainsi que la rugosité de morphologie de surface sont aussi améliorés avec l'augmentation de la température ( $635$  à  $700^{\circ}\text{C}$ ). La diminution de la pression dans le réacteur accroît l'efficacité du TBCL et est donc plus délicate à utiliser si l'on ne veut pas détériorer la surface de croissance ou les rubans. Au-delà d'une certaine proportion de TBCL pendant la croissance, différente selon les conditions de reprise, la compétition entre gravure et croissance est telle qu'il n'y a plus de croissance et seulement de la gravure. Le TBCL présent dans le réacteur transforme tous les atomes d'Indium en  $\text{InCl}_x$  très volatiles qui ne participent pas

l'épitaxie. Après cette limite, les atomes de Chlore provenant du TBCl commencent à graver le substrat d'InP.

### **I.3.3 Optimisation de la planarisation**

Connaissant désormais les orientations à suivre pour la croissance assistée TBCl, nous allons optimiser les conditions d'épitaxie pour obtenir des reprises sur rubans hauts et fins (5  $\mu\text{m}$  de haut et 1.5  $\mu\text{m}$  de large) proche de l'application pour les modulateurs électroabsorbants envisagés. L'objectif est d'atteindre une topologie de ruban enterré pouvant être traitée lors des procédés technologiques ultérieurs à la reprise (lithographie, etc...). Ils doivent pour cela présenter des surcroissances finales inférieures au micron de hauteur, une sélectivité quasi parfaite et aucun défaut de surface.

D'après les observations faites dans les paragraphes précédents, on pourrait estimer les effets de la variation des paramètres de croissance sur la forme des surcroissances en considérant que l'ajout de TBCl pendant la croissance joue le rôle d'un filtre pour les atomes d'Indium. En effet, du fait de la volatilité des  $\text{InCl}_x$ , une certaine part des atomes d'Indium, proportionnelle à la quantité de TBCl dissocié, n'atteindra jamais la surface de croissance. Ce filtre s'épaissit en augmentant la température de croissance (635°C à 700°C) ou en diminuant la pression (20 mbar à 150 mbar).

Pour diminuer l'amplitude des surcroissances au bord des zones masquées, il faut étaler la diffusion des atomes loin du masque. Pour cela, on a décidé d'augmenter la température de croissance jusqu'à 700°C. On ne dépassera pas cette température pour limiter les risques d'augmentation de la diffusion des dopants (notamment les dopants de type *p*) dans les couches de la région active du composant. En revanche, nous n'avons pas choisi de diminuer la pression du réacteur de 100 à 20 mbar car le TBCl deviendrait trop efficace. Nous gardons une certaine plage de stabilité de l'efficacité TBCl et de la réduction des surcroissances en travaillant à 100 mbar (cf. graphique I-23-b et tableau I-39). De plus, il a été rapporté que l'augmentation de la pression du réacteur en présence d'un précurseur chloré en MOVPE est favorable à la réduction des disparités de vitesses de croissance entre les différents plans cristallographiques [I.32]. Cet aspect est important lorsque l'on travaille avec des masques possédant des motifs à la fois dans la direction des rubans [011] et dans d'autres directions cristallographiques, par exemple perpendiculairement à celle-ci, i.e.  $[01\bar{1}]$ . La hauteur des surcroissances perpendiculairement à la direction des rubans peuvent atteindre quelques microns de hauteur pour les reprises effectuées à trop basse pression (pour exemple la figure I-47).

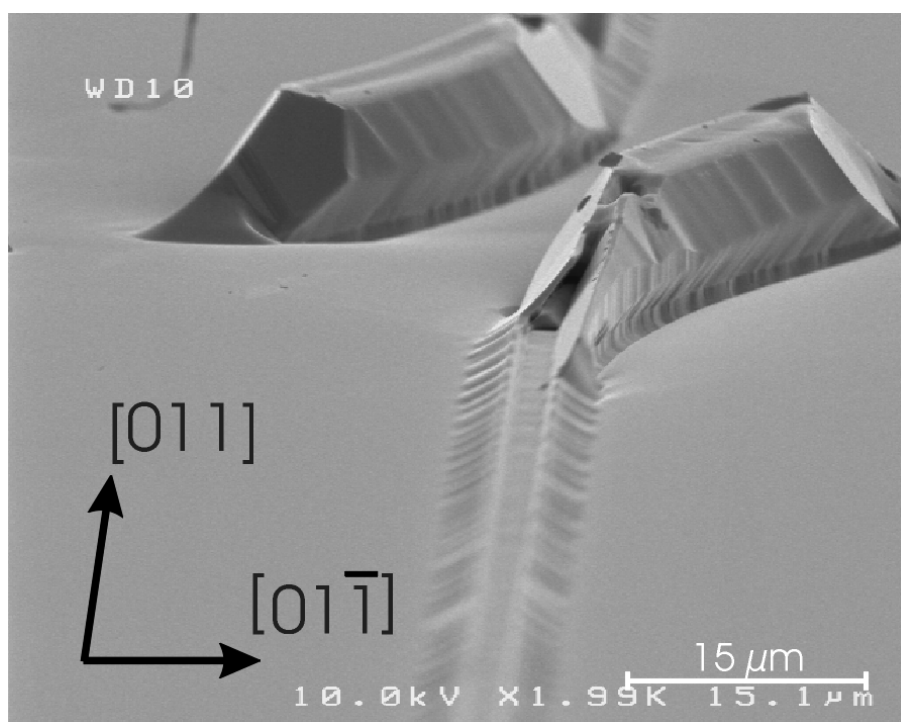


Fig. I-47 : Image MEB d'un ruban de  $5\ \mu\text{m}$  de haut et  $1.5\ \mu\text{m}$  de large repris, à  $700^\circ\text{C} - 100\ \text{mbar}$  avec un MFR TBCl/TMIn = 10, mais dont le chemin initial a changé progressivement de direction cristallographique.

En conclusion, les conditions optimisées de reprise MOVPE assistée par TBCl sur ruban haut et fin ( $5\ \mu\text{m} \times 1.5\ \mu\text{m}$ ) sont  $700^\circ\text{C} - 100\ \text{mbar}$  avec MFR TBCl/TMIn = 10.

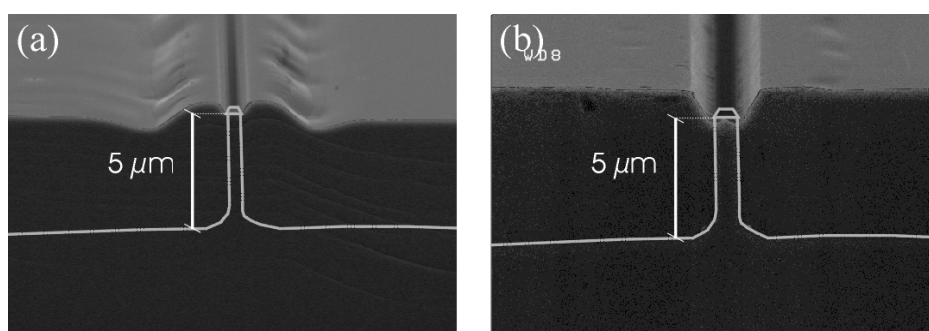


Fig. I-48 : Images MEB de rubans de  $5\ \mu\text{m}$  de haut et  $1.5\ \mu\text{m}$  de large repris à  $700^\circ\text{C} - 100\ \text{mbar}$  avec MFR TBCl/TMIn = 10 effectuée sur équipement HHI (a) et sur équipement OPTO+ (b).

Une partie de cette étude ayant consisté à transférer le procédé de reprise décrit ici et principalement développé au HHI vers OPTO+, la figure I-48 montre deux images

MEB : l'une d'une reprise effectuée dans les conditions précédentes sur un équipement du HHI possédant un ligne de TBCl (cf. fig. I-48-a) et l'autre effectuée à OPTO+ (cf. fig. I-48-b) après avoir achevé les modifications d'un équipement MOVPE pour y ajouter une ligne TBCl (cf. paragraphe I.2.5.2).

Ces deux reprises ont été effectuées sans marqueur d'InP : Si ce qui permet de retrouver la topologie de surface avec des surcroissances, comme précédemment observé. Dans le cas de la reprise OPTO+ (cf. fig. I-48-b) cependant, le temps d'épitaxie était trop important pour la hauteur à reprendre, ce qui explique qu'il n'y ait pratiquement pas de surcroissances et que le niveau de la surface loin du masque soit supérieure à la hauteur du ruban. En effet, dans ce cas la hauteur du ruban OPTO+ a été mal évaluée. Nous n'avons pas refait cette expérience car nous sommes passé aux reprises directement sur modulateurs. D'autre part, les deux images permettent d'observer que :

- ❖ La rugosité est identique sur la reprise HHI et sur la reprise OPTO+.
- ❖ La sélectivité est excellente sur les deux reprises.
- ❖ La planarisation est excellente sur les reprises.

Cette similarité des reprises entre les bâts HHI et OPTO+ montre que le procédé de reprise MOVPE assisté TBCl à été correctement transféré d'un laboratoire à l'autre.

Jusqu'à présent, nous avons travaillé essentiellement sur des échantillons test, c'est à dire ne contenant pas de région active. Or, avec l'avènement des composés à base d'Aluminium, les risques liés à l'oxydation des flancs de la région active se sont amplifiés par rapport aux composants à base de Phosphore uniquement. Et, la présence d'un oxyde non propice à la reprise peut engendrer des différences de morphologies de croissance. Nous avons donc tester la faisabilité de notre procédé de reprise assisté Chlore sur des composants à base d'Aluminium et de Phosphore.

### **I.3.4 Reprise d'épitaxie planarisante sur ruban modulateur à base de GaInAsP et d'AlGaInAs**

De façon générale les composants optoélectroniques et microélectroniques actuels en semi-conducteurs III/V possèdent des régions actives à base de multi-puits quantiques à base de matériaux phosphorés (GaInAsP), aluminés (AlGaInAs) ou encore azotés (GaInAsN). Le procédé de reprise devant être transparent pour le composant à enterrer, nous avons comparé deux reprises MOVPE assistées TBCl. L'une effectuée sur une structure ruban contenant un modulateur à base de GaInAsP

et l'autre sur une structure ruban contenant un modulateur à base d'AlGaInAs (cf. figure I-49).

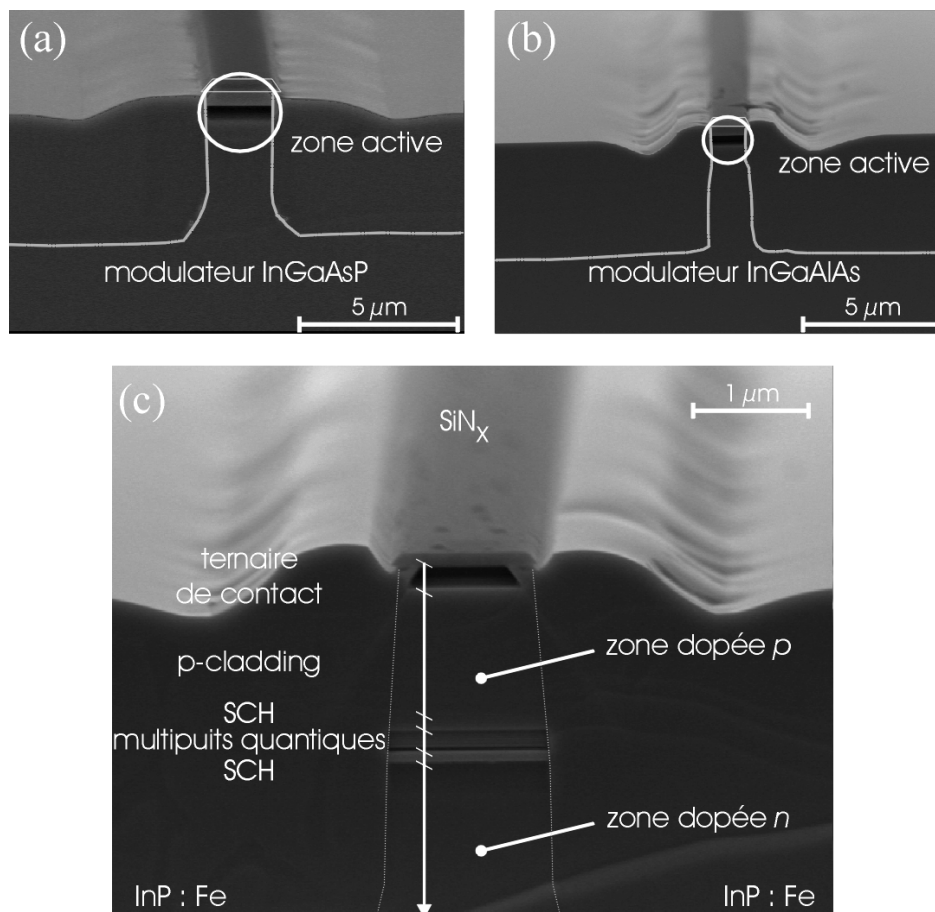


Fig. I-49 : Images MEB de rubans de 5 μm de haut et 1.5 μm de large repris à 700°C – 100 mbar avec MFR TBCL/TMIn = 10 sur un modulateur à base de GaInAsP (a) et sur un modulateur à base d'AlGaInAs (b). L'image (c) représentée un agrandissement de la reprise (b).

Comparativement aux reprises sur rubans tests, la topologie de surface est identique pour les modulateurs à base de GaInAsP et d'AlGaInAs. La rugosité, la sélectivité et la planarisation sont excellentes. De plus, dans le cas de la reprise sur la structure modulateur à base d'AlGaInAs, l'image MEB ne montre pas d'interdiction de croissance ou de trous autour de la région active et notamment des barrières à base d'InAlAs qui pourraient être due à la formation d'oxyde à la surface du ruban. Entre les zones dopées *p* et *n* des modulateurs, les reprises n'ont pas non plus montré de différences. En conclusion, la reprise MOVPE assistée TBCL (MFR TBCL/TMIn = 10) à 700°C – 100 mbar n'est pas dépendante de la composition du ruban [I.45,I.46,I.47].

## **I.4 Conclusion**

Au cours de ce chapitre, nous avons décrit les différentes techniques d'épitaxie disponibles de nos jours puis nous nous sommes focalisés sur la MOVPE et les possibilités qu'elle offre pour la réalisation de composants optoélectroniques : la sélectivité, des vitesses de croissance adaptées à l'épaisseur des dépôts à effectuer, et la capacité de réaliser des hétérostructures à base de puits quantiques par exemple.

Cependant, la MOVPE est une technique fortement hors équilibre thermodynamique ce qui implique l'irréversibilité du dépôt de matériau contrairement à la VPE par exemple. Cet aspect est particulièrement important pour les reprises d'épitaxie sélective sur substrat partiellement masqué et possédant un relief élevé ( $> 5 \mu\text{m}$ ). En effet, il faut éviter la croissance sur le masque et obtenir des surcroissances de faibles hauteurs autour des zones masquées pour la réalisation de composants enterrés, tels que les modulateurs électroabsorbants.

L'ajout d'un précurseur à base de Chlore au cours de l'épitaxie permet de conférer à la MOVPE une certaine réversibilité du dépôt. Ceci permet d'allier gravure et croissance simultanément pour améliorer les morphologies de reprise. Après avoir choisi un précurseur chloré, nous avons optimisé des conditions de croissance par MOVPE assistée Chlore pour aboutir à des reprises sélectives et planarisées avec une très faible rugosité de surface sur des substrats d'InP contenant des rubans modulateurs fins ( $< 1.5 \mu\text{m}$ ) et de fortes hauteurs ( $> 5 \mu\text{m}$ ) à base de GaInAsP et d'AlGaInAs. Afin d'obtenir ces caractéristiques, les reprises ont été effectuées à  $700^\circ\text{C}$ , 100 mbar avec MFR TBCl/TMIn = 10.

Parmi les différents précurseurs chlorés disponibles pour la MOVPE, nous avons choisi le Tertio-Butyle de Chlore (TBCl) car il possède beaucoup d'avantages en comparaison des autres précurseurs existants. Il n'engendre notamment pas de corrosion des équipements et il est très pur. Du fait de sa forte tension de vapeur à température ambiante, il est aisé à réguler avec des bulleurs et un système de dilution standard (type dopant Zn) et enfin il ne crée pas d'effet de mémoire dans le réacteur MOVPE. Nous avons observé par ailleurs qu'il ne s'incorporait pas non plus dans le matériau en croissance.

L'étape suivante est la caractérisation du confinement épitaxié autour des rubans modulateurs sachant la présence du TBCl pendant la croissance.



## Bibliographie

- [I.1] G.B. Stringfellow :  
***Organometallic Vapor-Phase Epitaxy: Theory and Practice***  
San Diego, Academic Press Inc., 1989. ISBN: 0126738408
- [I.2] G.B. Stringfellow :  
***Fundamentals of thin film growth***  
Journal of Crystal Growth, Vol. 137, 1994, p. 212-223
- [I.3] A. Porte, F. Lassale, C. Pariset, M. Cadoret, L. Chaput, R. Cadoret :  
Phys. Appl. 24 (1989) 143.
- [I.4] M. Harrous, L. Chaput, A. Bendraoui, M. Cadoret, C. Pariset, and R. Cadoret :  
***Phosphine and Arsine Decomposition in CVD Reactors for InP and InGaAs Growth***  
Journal of Crystal Growth, Vol. 192, 1988, p. 423-431
- [I.5] E. Gil-Lafon, J. Napierala, D. Castelluci, A. Pimpinelli, R. Cadoret, B. Gerard :  
***Selective growth of GaAs by HVPE : keys for accurate control of the growth morphologies***  
Journal of Crystal Growth, Vol. 222, No. 3, 2001, p. 482-496
- [I.6] M. Deschler, K. Grüter, A. Schlegel, R. Beccard, H. Jürgensen, P. Balk :  
***Very rapid growth of high quality GaAs, InP and related III-V materials compounds***  
Journal de Physique, Vol. 49 (C4), 1998, p. 689-692
- [I.7] H. Banvillet, E. Gil, R. Cadoret, P. Disseix, K. Ferdjani, A. Vasson, A.M. Vasson, A. Tabata, T. Benyattou, G. Guillot :  
***Optical investigation in ultra-thin InAs/InP Quantum Wells grown by Hydride Vapor Phase Epitaxy***  
J. Appl. Phys. 70(3), pp. 1638-1641, 1991
- [I.8] E. Gil, H. Banvillet, N. Piffault, R. Cadoret, K. Ferdjani, J. Leymarie, A. Vasson, A.M. Vasson, A. Tabata, T. Benyattou, G. Guillot :  
***Strained Quantum Wells growth by Hydride Vapor Phase Epitaxy and photoluminescence studies***  
J. of Electrochem. Soc. vol. 138, n°4, pp. 238-248, 1991
- [I.9] K.G. Günther :  
***Aufdampfschichten aus halbleitenden III-V Verbindungen***  
Z. Naturforschg, Vol. 13a, 1958, p. 1081-1089
- [I.10] A. Cho :  
***Film Deposition by Molecular Beam Techniques***  
Journal of Vac. Tech., Vol. 8, 1971, p. s31-s38

- [I.11] A. Cho, J. Arthur :  
***Molecular Beam Epitaxy***  
Prog. Solid-State Chem., Vol. 10, 1975, p. 157-192
- [I.12] M. Lambert, L. Goldstein, A. Peralès, F. Gaborit, C. Starck, J.L. Liévin :  
Journal of Crystal Growth, Vol. 111, 1991, p. 495
- [I.13] N. Kuroda, S. Sugou, T. Sasaki, M. Kitamura :  
***Selective growth of InGaAs/InP layers by gas source MBE with atomic hydrogen irradiation***  
5<sup>th</sup> International Conference on Indium Phosphide and Related Materials (IPRM), Paris, France, 1993, p. 52-55
- [I.14] J.F. Morris, H. Fukui :  
***A New GaAs Vacuum Deposition Technique***  
J. Vac. Sci. Technol., Vol. 11, 1974, p. 506-510
- [I.15] L. Goldstein :  
***Chemical beam epitaxy and related techniques***  
Edited by J.S. Foord, G.J. Davies and W.T. Tsang, ed. Wiley, Chichester, UK, 1997, Chap. 10, p. 279
- [I.16] N. Vojdani et al. :  
J. Phys. Colloq., Vol. C 543, 1984
- [I.17] E. Veuhoff :  
Journal of Crystal Growth, Vol. 55, No. 30, 1981
- [I.18] N. Pütz :  
J. Vac. Sci. Technol. B, Vol. 671, 1985, p. 506
- [I.19] W.T. Tsang :  
Applied Physics Letters, Vol. 46, 1974, p. 1086
- [I.20] H.M. Manasevit :  
***Single-crystal gallium arsenide on insulating substrates***  
Applied Physics Letters, Vol. 12, No. 4 ; 1968, p. 156
- [I.21] Y. Rafflé :  
***Caractérisation in-situ de l'EPVOM. Application à la croissance de miroirs de Bragg et de résonateurs Fabry-perot non linéaires***  
Thèse de Doctorat de l'Université de Lille, 1994
- [I.22] J. Decobert :  
***Contribution à l'étude par EPVOM de matériaux (Al)GaInAs sur InP pour composants opto et microélectroniques dans un réacteur multi-plaques expérimental***  
Thèse de Doctorat de l'Université de Lille, 1993

- [I.23] N. Nordell, J. Borglind :  
***MOVPE growth of InP around reactive ion etched mesas***  
Journal of Crystal Growth, Vol. 114, 1991, p. 92-98
- [I.24] E. Veuhoff, H. Heinecke, J. Rieger, H. Baumeister, R. Schimpe, S. Pröhl :  
***Improvements in selective area growth of InP by Metalorganic vapor phase epitaxy***  
4<sup>th</sup> International Conference on Indium Phosphide and Related Materials (IPRM), April 1992, p. 210-213
- [I.25] H. Sik, Y. Le Bellego, P. Win, S. Bouchole, G. Patriarche, P. Boulet, G. Le Mestrellan, A. Ougazzaden :  
***Planar selective regrowth of high resistivity semi-insulating InP(Fe) by LP-MOVPE for buried lasers using TBP***  
Journal of Crystal Growth, Vol. 195, 1998, p. 479-484
- [I.26] D. Bertone, A. Bricconi, R. Y. Fang, L. Greborio, G. Magnetti, M. Meliga, R. Paoletti :  
***MOCVD regrowth of semi-insulating InP and p-n junction blocking layers around laser active stripes***  
Journal of Crystal Growth, Vol. 170; 1997, p. 715-718
- [I.27] M. Nido, I. Komazaki, K. Kobayashi, K. Endo, M. Ueno, T. Kamejima, T. Suzuki :  
***AlGaAs/GaAs Self-Aligned LD's Fabricated by the Process Containing Vapor Phase Etching and Subsequent MOVPE regrowth***  
Journal of Quantum Electronics, Vol. QE-23, No. 6, June 1987, p. 720-724
- [I.28] N. Nordell, J. Borglind :  
***Improved InP regrowth properties in metalorganic vapor phase epitaxy by addition of CCl<sub>4</sub>***  
Applied Physics Letters, Vol. 61, No. 1, 1992, p. 22-24
- [I.29] N. Nordell, J. Borglind, G. Landgren :  
***Influence of MOVPE growth conditions and CCl<sub>4</sub> addition on InP crystal shapes***  
Journal of Crystal Growth, Vol. 125, 1992, p. 597-611
- [I.30] V. Härle, B. Rose, D. Robein :  
***Influence of CCl<sub>4</sub> on InP and on the incorporation of Zn and Si in InP for Chlorine Assisted Selective Area Epitaxy by AP-MOVPE***  
6<sup>th</sup> International Conference on Metalorganic Vapour Phase Epitaxy, June 1992, p. 273-274
- [I.31] T. Takeuchi, S. Yamazaki :  
***Planar InP Burying Growth Around a Dry-Etched Mesa by Addition of CH<sub>3</sub>Cl During MOVPE***  
7<sup>th</sup> International Conference on Indium Phosphide and Related Materials (IPRM), Hokkaido, Japan, May 1995, p. 291-294

- [I.32] M. J. Harlow, P. C. Spurdens, R. H. Moss :  
***The Influence of  $PCl_3$  on Planarisation and Selectivity of InP Regrowth by Atmospheric Pressure MOVPE***  
7<sup>th</sup> International Conference on Indium Phosphide and Related Materials (IPRM), Hokkaido, Japan, May 1995, p. 329-332
- [I.33] D. Suzuki, T. Kimura, T. Takiguchi, H. Tada, M. Takemi, Y. Mihashi and H. Higuchi :  
***Planar Selective Re-growth around a Dry-etched Mesa along the [110] Direction by Addition of HCl during MOCVD Growth***  
10<sup>th</sup> International Conference on Indium Phosphide and Related Materials (IPRM), Tsukuba, Japan, May 1998, p. 321-324
- [I.34] T. Takeuchi, T. Tanahashi :  
***Comparison of chlorocarbons as an additive during MOVPE for that burying growth of InP***  
Journal of Crystal Growth, Vol. 174, 1997, p. 611-615
- [I.35] D. Bertone, R. Campi, G. Morello :  
***Etching of InP-based MQW laser structure in a MOCVD reactor by chlorinated compounds***  
Journal of Crystal Growth, Vol. 195, 1998, p. 624-629
- [I.36] S.A. Stockman, A.W. Hanson, A.P. Curtis, G.E. Stillman :  
***Carbon Doping of  $In_xGa_{1-x}As$  by MOCVD using  $CCl_4$***   
4<sup>th</sup> International Conference on Indium Phosphide and Related Materials (IPRM), April 1992, p. 40-43
- [I.37] Koichi Naniwae, Kaori Kirihaara, Kenichi Nishi, Shigeo Sugou :  
***Alloy composition control of InGaAs/InP grown by Cl-assisted MOVPE with tertiarybutylchloride***  
Journal of Crystal Growth, Vol. 248, 2003, p. 400-404
- [I.38] Masahiko Kondow, Binqiang SHI and Charles W. TU :  
***Chemical Beam Etching of GaAs Using a Novel Precursor of Tertiarybutylchloride (TBCL)***  
Japanese Journal of Applied Physics, Vol. 38, Part 2, No. 6A/B, 1999, p. L 617. L 619
- [I.39] Masahiko Kondow, Binqiang Shi, Charles W. Tu :  
***In situ etching using a novel precursor of tertiarybutylchloride (TBCL)***  
Journal of Crystal Growth, Vol. 209, 2000, p. 263-266
- [I.40] P. Wolfram, W. Ebert, J. Kreissl, N. Grote :  
***MOVPE-based in situ etching of In(GaAs)P/InP using tertiarybutylchloride***  
Journal of Crystal Growth, Vol. 22, 2000, p. 177-182

- [I.41] R. Gessner, A. Guy, E. Veuhoff, B. Borchert, S. Illek, M. Schier, G. Wenger :  
***IN-SITU ETCHING OF InP BASED BH LASER STRUCTURES IN MOVPE***  
13<sup>th</sup> International Conference on Indium Phosphide and Related Materials (IPRM), Nara, Japan, May 2001, p. 398-400
- [I.42] P. Wolfram, D. Franke, W. Ebert, N. Grote :  
***MOVPE-BASED IN-SITU OF InP EPITAXIAL HETEOSTRUCTURES***  
4<sup>th</sup> International Conference on Indium Phosphide and Related Materials (IPRM), May 2002, p. 331-334
- [I.43] D. Franke, N. Sabelfeld, W. Ebert, P. Harde, P. Wolfram, N. Grote :  
***Surface quality of InP etched with tertiarybutylchloride in an MOVPE reactor***  
Journal of Crystal Growth, Vol. 248, 2003, p. 421-425
- [I.44] S. D. Perrin, R. T. Moore, D. G. Moodie, D. C. Rogers and A. H. Barrell :  
***Planarised InP regrowths around tall and narrow mesas using chloride-MOVPE***  
11<sup>th</sup> International Conference on Indium Phosphide and Related Materials (IPRM), Davos, Switzerland, May 1999, p. 63-66
- [I.45] S. Gouraud, D. Franke, P. Harde, A. Paraskevopoulos :  
***Iron doping behaviour in InP grown by LP-MOVPE in the presence of tertiarybutylchloride***  
15<sup>th</sup> International Conference on Indium Phosphide and Related Materials (IPRM), Santa Barbara, USA, May 2003, p. 48-51
- [I.46] S. Gouraud, D. Franke, P. Harde, A. Paraskevopoulos :  
***Planarised selective regrowth of semi-insulating InP by LP-MOVPE using Tertiarybutylchloride***  
10<sup>th</sup> European Workshop on Metalorganic Vapour Phase Epitaxy, Lecce, Italy, June 2003
- [I.47] A. Paraskevopoulos, D. Franke, P. Harde, S. Gouraud, M. Le Pallec, F. Lelarge, J. Decobert :  
***Planarised selective regrowth of InP:Fe by LP-MOVPE using Tertiarybutylchloride for high-speed modulator devices***  
16<sup>th</sup> International Conference on Indium Phosphide and Related Materials (IPRM), Kagoshima, Japan, June 2004





<p><b><i>CHAPITRE II</i></b></p> <p><b>CARACTERE SEMI-ISOLANT DE L'INP : FE</b></p>
---





<b>II. CARACTERE SEMI-ISOLANT DE L'InP : Fe</b>	<b>77</b>
<b>II.1 Les modulateurs électro-absorbants enterrés</b>	<b>77</b>
II.1.1 Les modulateurs électroabsorbants : généralités	77
II.1.1.1 L'effet Franz-Keldysh dans les semi-conducteurs III-V massifs	84
II.1.1.2 L'effet de Wannier-Stark	86
II.1.1.3 L'effet Stark confiné dans les puits quantiques	88
II.1.2 Les Modulateurs électro-absorbants : paramètres de conception	89
II.1.2.1 La structure monomode du guide d'onde en arrêt	91
II.1.2.2 Compromis entre le taux d'extinction et l'atténuation en mode passant	93
II.1.2.3 Compromis entre la bande passante et la tension de commande	95
II.1.2.4 Le facteur de couplage phase-amplitude (ou <i>chirp</i> )	98
II.1.3 Les modulateurs électroabsorbants enterrés	101
II.1.3.1 La technique « Deep-Ridge »	101
II.1.3.2 La technique « Shallow-Ridge »	104
II.1.3.3 La technique « Semi-Insulating Buried Heterostructure »	105
<b>II.2 L'InP : Fe par MOVPE assistée TBCl</b>	<b>107</b>
II.2.1 Croissance d'InP semi-isolant par MOVPE	107
II.2.2 Caractérisation de l'InP : Fe	108
II.2.3 Optimisation du caractère semi-isolant de l'InP : Fe avec TBCl	116
<b>II.3 Application aux MEA-SIBH</b>	<b>122</b>
<b>II.4 Conclusion</b>	<b>123</b>
<b>Bibliographie</b>	<b>125</b>

Fig. II-1 : Variation de l'énergie de bande interdite en fonction du paramètre de maille pour différents semi-conducteurs binaires et ternaires III-V. ....	78
Fig. II-2 : Spectre d'atténuation d'une fibre optique en Silice. ....	78
Fig. II-3 : Structure de bande (a) du Silicium et (b) de l'InP. ....	79
Fig. II-4 : Illustration de l'effet Franz-Keldysh par le spectre d'absorption typique d'un semi-conducteur III-V massif lors de l'application d'un champ électrique. Le bord d'absorption est décalé vers le rouge, alors que des oscillations apparaissent aux longueurs d'onde plus courtes. ....	85
Fig. II-5 : Schéma du diagramme des niveaux d'énergie d'un puits quantique lors de l'application d'un champ électrique E : l'énergie de transition fondamentale du puits $E_{e-h}$ est diminuée de $\Delta E$ . ....	85
Fig. II-6 : Schéma de formation de la minibande dans un superréseau en l'absence d'un champ électrique et sa disparition sous l'influence du champ électrique. ....	87
Fig. II-7 : Spectre d'absorption typique de la localisation de Wannier-Stark dans un superréseau. L'application d'un champ électrique E provoque, dans l'ordre des longueurs d'onde croissantes, l'apparition de l'exciton, le décalage vers le bleu puis le décalage vers le rouge du bord d'absorption [II.6]. ....	88
Fig. II-8 : Illustration du décalage vers le rouge induit par l'effet Stark confiné dans les puits quantiques multiples. Sous l'influence d'un champ électrique E, l'exciton se déplace et s'atténue [II.10] ....	88
Fig. II-9 : Structure d'un guide d'onde en arrête contenant un matériau électroabsorbant dans le cœur du guide. L'utilisation de matériaux dopés permet l'application d'un champ électrique sur l'étendue de la région intrinsèque d'épaisseur $t_i$ . W et L représentent la largeur et la longueur de cette région. ....	91
Fig. II-10 : Exemple de pertes optiques dues à l'insertion d'un modulateur externe (200 $\mu\text{m}$ x 3 $\mu\text{m}$ ) dans une ligne de transmission de données. ....	92
Fig. II-12 : Evolution schématique du taux d'extinction en fonction de la polarisation du composant. ....	95
Fig. II-13 : Schéma électrique équivalent d'une diode p-i-n polarisée en inverse. ....	97
Fig. II-14 : Schéma électrique équivalent du modulateur électroabsorbant et de son générateur hyperfréquence. ....	97
Fig. II-16 : Techniques de fabrication des modulateurs électroabsorbants : Deep-Ridge (a), Shallow-Ridge (b) et Semi-Insulating Buried Heterostructure (c). ..	100
Fig. II-17 : Image au microscope à balayage électronique (à gauche) et au microscope optique (à droite) d'une puce contenant un modulateur électroabsorbant sur substrat d'InP. ....	102
Fig. II-18 : Images au microscope à balayage électronique en coupe (a) ou tiltés (b, c) de trois rubans gravés respectivement par de l'acide Chlorhydrique (a) et par la RIE (b et c). ....	102
Fig. II-19 : Schémas de principe des techniques BRS (a) et pnBH (b). ....	105
Fig. II-21 : Evolution de l'incorporation du Fer mesurée par SIMS en fonction de la pression partielle de Ferrocène dans le réacteur pour deux températures de croissance différentes : 635°C (■) et 670°C (●), à pression constante de 100 mbar. On remarque que cette dépendance est linéaire. ....	111
Fig. II-22 : Schéma d'une ligne de dopage de Ferrocène sur un réacteur MOVPE. ....	112

Fig. II-23 : Représentation d'une structure de test pour la mesure de la résistivité de l'InP : Fe. Le substrat est dopé à environ $2 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ et la couche de contact InP : Si à $5 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ .....	113
Fig. II-24 : Evolution de la résistivité de l'InP : Fe mesurée par I(V) en fonction de la pression partielle de Ferrocène dans le réacteur dans le cas d'une couche d'InP : Fe épitaxiée à $670^\circ\text{C} - 20 \text{ mbar}$ . La dépendance est linéaire sur un dopage allant de $2 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ à $1 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ .....	113
Fig. II-26 : Position des niveaux d'énergie dans la bande interdite du Phosphore d'Indium de quelques dopants utilisés pour rendre l'InP semi-isolant.....	115
Fig. II-28 : Evolution de la concentration de Fer dans l'InP mesurée par SIMS avec et sans ajout de TBCl pour différentes conditions de croissance.....	118
Fig. II-31 : Mesure en polarisation inverse du courant de fuite sur deux modulateurs différents : l'un « Shallow-Ridge » et l'autre SIBH, possédant la même région active à base de GaInAsP.....	122

---

Tableau II-15 : Tableau récapitulatif des paramètres des modulateurs électroabsorbants.....	99
Tableau II-20 : Tableau récapitulatif des avantages et inconvénients des trois techniques de réalisation des modulateurs.....	107
Tableau II-25 : Mesures de dopage résiduel par effet Hall sur des couches d'InP : nid de 3 $\mu\text{m}$ d'épaisseur épitaxiées sur substrat InP semi-isolant dans différentes conditions de croissance. ....	114
Tableau II-27 : Mesures de résistivité de couches d'InP : Fe de 3 $\mu\text{m}$ d'épaisseur épitaxiées sur substrat InP : Si dans différentes conditions de croissance et pour différentes concentrations de Fer mesurées par SIMS.....	116
Tableau II-29 : Mesures de l'incorporation de Fer mesurée par SIMS dans l'InP épitaxié pour différentes conditions de croissance et avec ou sans TBCL. ....	119
Tableau II-30 : Mesures de résistivité de couches d'InP : Fe de 3 $\mu\text{m}$ d'épaisseur épitaxiées sur substrat InP : Si avec ajout de TBCL pour différentes conditions de croissance.....	121

## **II. CARACTERE SEMI-ISOLANT DE L'InP : Fe**

Le deuxième objectif de cette étude a été de mettre à profit la maîtrise satisfaisante de la *planarisation* par MOVPE assistée TBCl pour la réalisation de composants photoniques, et en particulier celle de modulateurs électroabsorbants sur InP. La réalisation de ces modulateurs *enterrés* passe par la maîtrise du caractère *semi-isolant* de la couche d'InP : Fe que nous déposons par MOVPE assistée TBCl. A cet effet, nous avons étudié l'évolution des propriétés semi-isolantes avec l'ajout de Chlore, nécessaire à l'obtention de la planarisation autour du ruban modulateur. Les principaux résultats montrent que nous sommes parvenus à faire croître des couches planarisées présentant une forte résistivité. Cependant l'application au composant nécessite encore quelques optimisations.

### **II.1 Les modulateurs électro-absorbants enterrés**

Ce paragraphe a pour objet d'expliquer, dans un premier temps, le choix d'un modulateur externe par rapport à celui d'un laser modulé, puis d'en donner le principe de fonctionnement et les différents paramètres de conception. Nous montrerons dans un deuxième temps qu'il existe actuellement trois façons de réaliser des modulateurs électroabsorbants sur substrat de Phosphure d'Indium (InP). Nous illustrerons ainsi les avantages de la méthode dite « enterrée » par rapport aux deux autres méthodes dites « ruban » sur les propriétés électrooptiques des composants réalisés.

#### **II.1.1 Les modulateurs électroabsorbants : généralités**

Depuis l'avènement des amplificateurs de fibres optiques dopés à l'Erbium (EDFA) qui révolutionna le monde des Télécommunications dans les années 1990, on a vu augmenter le besoin en composants optoélectroniques capables de convertir une information électrique en information optique et vice versa à de très hautes fréquences de commutation, aujourd'hui supérieures à 40 GBit/s pour un composant.

Les matériaux semi-conducteurs s'avèrent de très bons candidats pour ce type d'applications du fait qu'ils possèdent de forts coefficients électrooptiques et surtout des énergies de bande interdite ajustables par composition (cf. fig. II-1) dans la gamme de moindre absorption des fibres optiques en Silice, soit 0.6 dB/km et 0.2 dB/km, respectivement pour 1.3  $\mu\text{m}$  et 1.55  $\mu\text{m}$  (cf. fig. II-2)

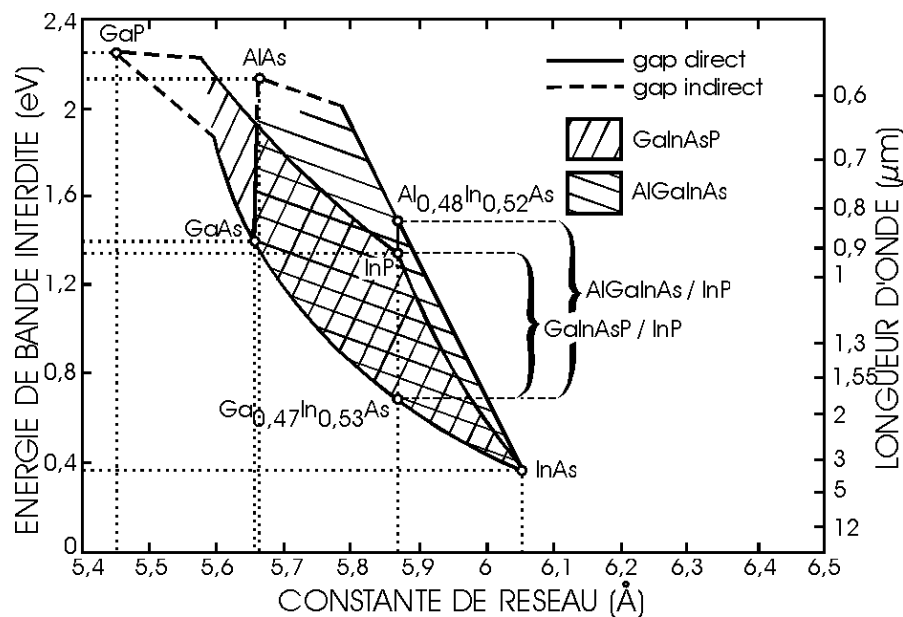


Fig. II-1 : Variation de l'énergie de bande interdite en fonction du paramètre de maille pour différents semi-conducteurs binaires et ternaires III-V.

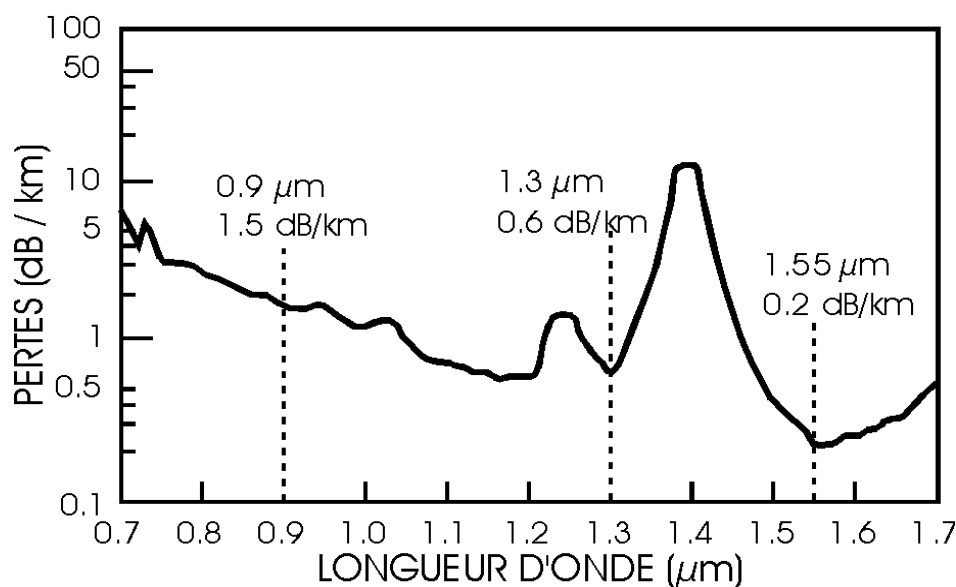


Fig. II-2 : Spectre d'atténuation d'une fibre optique en Silice.

Les semi-conducteurs sont caractérisés par des liaisons à caractère mixte : ionique et covalente :

- ❖ *covalente* de par la mise en commun d'un électron de l'élément V avec l'élément III de façon à ce que chacun possède en moyenne 4 électrons de valence. L'hybridation des orbitales  $sp^3$  conduit à la formation de bandes d'états d'énergie permis et interdits. La différence entre la bande de

conduction (vide à 0 K) et la bande de valence (pleine à 0 K) détermine la principale caractéristique du semi-conducteur : sa bande interdite ou *gap* ( $E_g$ ).

❖ *ionique* de par la différence d'électronégativité entre l'élément III et V.

Ainsi, pour un électron dans un cristal de Phosphure d'Indium soumis à un potentiel électrique périodique, la résolution de l'équation de Schrödinger montre que l'énergie de l'électron présente certaines discontinuités pour certaines valeurs du vecteur d'onde. Ceci permet de calculer la structure de bande du matériau considéré. Or comme l'InP (de même le GaAs et le Si) est un matériau anisotrope, de par sa structure cristallographique (blende de Zinc pour InP et GaAs, diamant pour Si), le diagramme de l'énergie de l'électron en fonction du vecteur d'onde varie et fait apparaître des minima de la bande de conduction (vallées) selon les principaux axes cristallographiques appelés :  $\Gamma(k=0)$ ,  $L(<111>)$ ,  $X(<100>)$  ou  $K(<011>)$ . La figure II-3 représente la comparaison d'une structure de bande entre le Silicium et le Phosphure d'Indium.

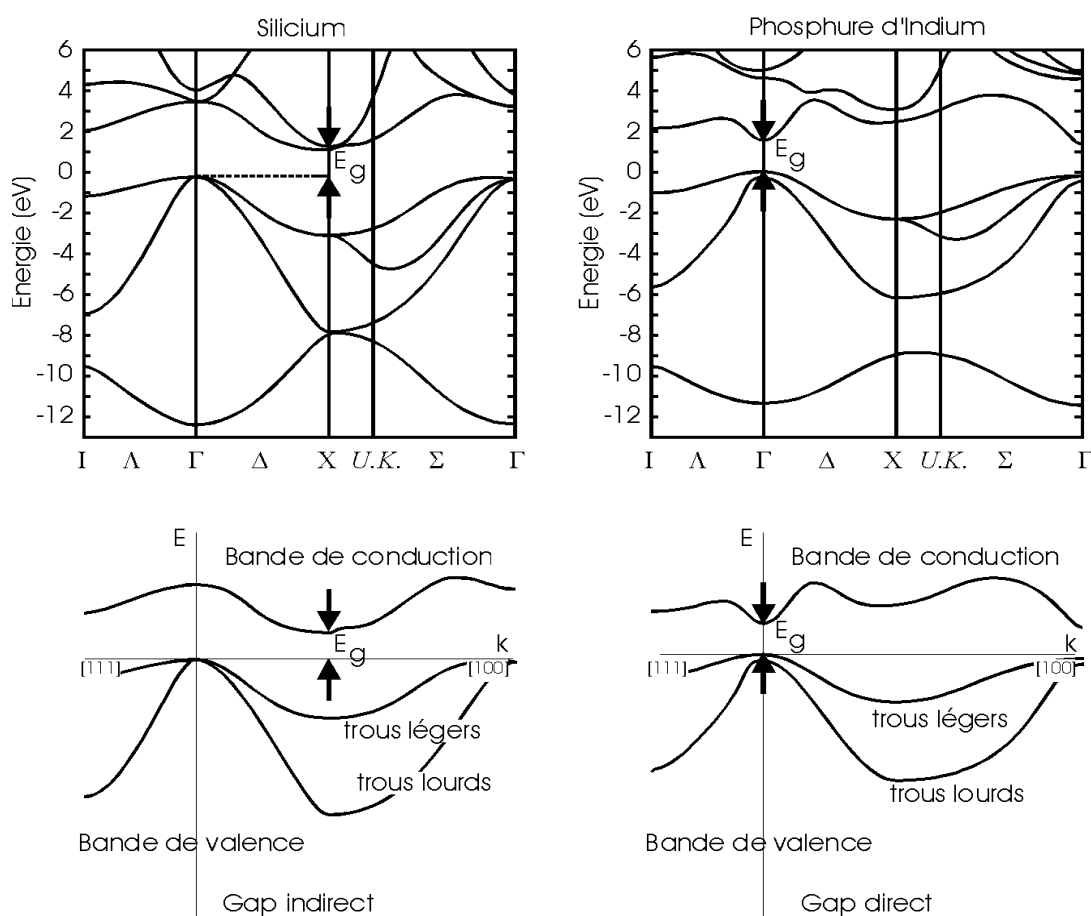


Fig. II-3 : Structure de bande (a) du Silicium et (b) de l'InP.



Sur cette figure on s'aperçoit que pour l'InP, le minimum de la bande de conduction et le maximum de la bande de valence se situent tous les deux dans la vallée centrale  $\Gamma$ . Dans ce cas on parle de gap direct. Cette propriété que l'on retrouve pour bon nombre de semi-conducteurs III-V (GaAs, GaInAs et GaInAsP en accord sur InP) leur confère des propriétés optiques exceptionnelles : émission photonique possible par recombinaison bande à bande des porteurs en excès (les électrons se recombinent avec les trous en émettant un photon d'énergie égale au gap du semi-conducteur), bon rendement de conversion photons-électrons (un photon d'énergie supérieure au gap crée une paire électron-trou). A l'inverse, le Silicium présente un gap indirect, l'absorption d'un photon est accompagnée par l'émission d'un phonon afin de conserver la quantité de mouvement. Elle est beaucoup plus lente que lorsque le gap est direct. De plus, la probabilité d'émission de photons est faible pour ces matériaux.

Selon la figure II-1, l'énergie de bande interdite des matériaux se situant sur la ligne verticale de la constante de réseau de l'InP ont la même maille que ce dernier. On pourra donc les épitaxier sur un substrat d'InP. L'épitaxie d'alliages (GaInAsP, AlGaInAs) sur InP (ou GaAs) offre en conséquence la possibilité de faire varier l'énergie de bande interdite du semi-conducteur par modification de la composition de l'alliage. Cet aspect est utilisé pour le confinement électrique ou optique des porteurs ou des photons dans les couches de faible gap ou respectivement de fort indice de réfraction. Ceci peut aussi être utilisé pour ajuster les longueurs d'ondes d'émission ou de réception des composants photoniques. Par exemple, on se rend compte que l'incorporation d'Aluminium dans le GaAs permet d'augmenter le gap de ce dernier tout en restant à l'accord de maille. Pour l'InP, le  $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{As}$ , à l'accord pour  $x = 47\%$ , présente un gap inférieur à l'InP. Il sera donc confiné électriquement par l'InP. Pour les quaternaires, l'incorporation d'un autre élément offre de nouveau des possibilités de faire varier le gap tout en restant à l'accord de maille, pour une longueur d'onde d'émission variant de  $0.92\ \mu\text{m}$  à  $1.67\ \mu\text{m}$  pour le GaInAsP accordé sur InP par exemple.

Toutes ces propriétés sont utilisées pour réaliser des composants photoniques (lasers, modulateurs, photo-détecteurs...) fonctionnant à différentes longueurs d'onde, et particulièrement aux minima d'absorption des fibres optiques en Silice (cf. figure II-2). Pour bénéficier pleinement des avantages de la fibre optique, il importe de pouvoir moduler et détecter un signal optique de très haute fréquence. Le choix du format de modulation s'est rapidement porté sur la modulation d'intensité lumineuse car elle offre l'avantage de la simplicité de la détection directe, en comparaison de la modulation de fréquence qui fait appel à des techniques de détection interférentielles qui s'avèrent plus difficiles à mettre en œuvre de façon industrielle. De plus, la modulation d'intensité peut être obtenue en modulant directement le courant injecté

dans une diode laser à semi-conducteur émettant dans une des fenêtres de moindre absorption des fibres optiques.

Dans ce cas cependant, la variation du courant d'injection s'accompagne d'une modulation de fréquence [II.1]. Au cours de celle-ci, la fréquence instantanée présente des relaxations d'oscillation associées aux régimes transitoires de montée et de descente de l'impulsion de courant durant lesquels la densité de porteurs et la densité de photons oscillent autour de leurs valeurs d'équilibre. Ces fluctuations de la fréquence instantanée – appelées « chirp » ou glissement de fréquences – contribuent à l'élargissement dynamique du spectre d'émission. De plus, elle s'associent à la dispersion chromatique ( $17 \text{ ps} \cdot \text{nm}^{-1} \cdot \text{km}^{-1}$ ) importante des fibres optiques classiques [II.2] à leur minimum d'atténuation pour pénaliser les performances du système de transmission.

Outre l'atténuation compensée par les EDFA, la dispersion chromatique des fibres optiques n'est pas la seule cause responsable de la dégradation des performances des réseaux de télécommunication. Il existe d'autres phénomènes de plus ou moins grande influence. Par exemple, la dispersion de mode de polarisation (PMD : Polarisation Mode Dispersion), qui est un phénomène de premier ordre et de nature aléatoire, est à l'origine d'une différence de propagation entre les deux modes de polarisation orthogonaux transverse électrique (TE) et transverse magnétique (TM) de l'onde lumineuse. De ce fait la PMD est responsable d'un élargissement supplémentaire de l'impulsion optique.

D'autre part à cause des très petites dimensions des fibres optiques standard en Silice (le diamètre de cœur n'est que de quelques  $\mu\text{m}$ ) et des pertes très faibles ( $< 1 \text{ dB/km}$ ) dans les fenêtres de transmission ( $1.3 \mu\text{m}$  et  $1.55 \mu\text{m}$ ), les densités de puissance du signal transporté sont grandes, typiquement quelques dizaines voire centaines de  $\text{kW/cm}^2$ . Or, déjà pour des puissances de l'onde dans la fibre relativement faibles, il est possible d'observer des effets non linéaires. On connaît par exemple l'effet Kerr, l'effet Raman ou l'effet Brillouin. L'effet Kerr est lié à la variation de l'indice de réfraction du cœur de la fibre dû à la déformation des molécules constituant la fibre sous l'action du champ électromagnétique que constitue l'onde lumineuse. L'effet Raman est lié à la variation locale de l'indice pendant le passage de l'onde dans la fibre du fait qu'elle s'accompagne d'une onde acoustique qui déforme localement la fibre. Et l'effet Brillouin est lié à la variation de l'indice de réfraction du cœur de la fibre dû à la vibration de molécules constituant la fibre sous l'action du champ électromagnétique qui constitue l'onde lumineuse. Ces effets se voient surtout dans les fibres monomodes et se traduisent par une atténuation du signal en fonction de l'augmentation de la puissance transmise ainsi que la création de nouvelles longueurs d'ondes à partir du signal injecté [II-3].

Tous ces phénomènes limitent sérieusement les possibilités d'utilisation de lasers modulés directement dans les réseaux à haut débit et longue distance car les problèmes liés à la transmission se combinent trop fortement avec le chirp des lasers. Cette limitation peut cependant être partiellement levée par l'utilisation de modulateurs externes où plusieurs effets peuvent être mis en œuvre pour effectuer la modulation d'intensité lumineuse.

On dénombre deux effets utilisés jusqu'à ce jour dans les Télécommunications : l'effet électro-optique (Kerr, Pockels) utilisé par exemple dans les modulateurs *Mach-Zehnder*; et l'effet électro-absorbant, dont plusieurs ont été étudiés tels que l'effet *Franz-Keldysh*, l'effet *Wannier-Stark*, ou l'effet *Stark confiné dans les puits quantiques* sur lesquels on reviendra par la suite [II.4].

Les modulateurs Mach-Zehnder sont en fait des interféromètres qui transforment la modulation de phase obtenue par effet électro-optique en modulation d'intensité. Ces modulateurs ont été largement développés et réalisés à partir de matériaux tels que le Niobat de Lithium ( $\text{LiNbO}_3$ ), l'Arséniure de Gallium (GaAs), le Phosphore d'Indium (InP) ou même des polymères [II.4]. De nos jours, la maturité et le faible élargissement dynamique de la raie d'émission des modulateurs  $\text{LiNbO}_3$  sont suffisamment importants pour qu'ils soient amplement utilisés dans les transmissions transocéaniques actuelles. Cependant ces composants sont chers, très volumineux (quelques cm de long pour le composant fini) et nécessitent de fortes tensions de commande (typiquement 7 à 10 V) pour fonctionner. De plus, ils ne présentent pas de possibilité d'intégration monolithique avec une source laser à semi-conducteur qui est nécessaire pour créer le signal lumineux à transmettre dans la fibre.

Une faible tension de commande est cependant une caractéristique fondamentale, à cause des problèmes de dissipation de puissance et des difficultés rencontrés dans la réalisation de circuits délivrant des puissances élevées sur une large gamme de fréquence. Rappelons que la tension de commande commute à la même fréquence que celle du signal à transmettre, soit 40 GHz pour 40 GBit/s. D'autre part, des tensions de commande élevées sont pénalisantes pour un fonctionnement haut débit. En effet, en modulation hyperfréquence comme c'est ici le cas, la puissance électrique dissipée au niveau du générateur varie comme le carré de la tension de commande. Ce problème de dissipation thermique pourrait être amélioré en utilisant des composés tels que le GaAs ou l'InP pour réaliser des interféromètres monolithiquement intégrés avec leur source laser et qui auraient des tensions de commande faibles.

Seulement, les coefficients électrooptiques du GaAs ou de l'InP sont nettement plus faibles que celui du  $\text{LiNbO}_3$ . Typiquement  $n^3r = 328$  dans le  $\text{LiNbO}_3$  contre environ 60 dans les semi-conducteurs, où  $n$  est l'indice de réfraction du matériau et  $r$  le coefficient électrooptique [II.4]. Cela les rend donc encore peu appropriés pour ce

type d'applications. De plus, même si les interféromètres de Mach-Zehnder n'introduisent pas d'élargissement dynamique de la raie d'émission et que leurs caractéristiques ne dépendent généralement pas de la puissance lumineuse incidente, c'est leur coût, leur fort encombrement et l'augmentation des pertes par couplage optique entre les différents composants, du fait de leur impossibilité d'intégration monolithique, qui les écartent de nos plans.

Une autre approche efficace de modulation d'intensité lumineuse d'une source laser continue qui permet d'envisager simultanément une grande bande passante et une faible tension de commande, est l'utilisation des effets électroabsorbants des semi-conducteurs cités plus haut. Un tel modulateur où l'absorption varie sous l'influence du champ électrique, a une structure voisine de celle d'une diode laser ce qui facilite l'intégration monolithique du laser et du modulateur externe. Cette intégration permet de diminuer les pertes par couplage optique existantes lors de l'insertion d'un composant sur une ligne de transmission. D'autre part, elle entre dans une optique de réduction des coûts de mise en place des réseaux de télécommunication.

Pourtant il est important de souligner qu'au même titre que les diodes lasers modulées, ce type de modulation engendre un élargissement dynamique de la raie d'émission en vertu des relations *Kramers-Krönig* : *toute variation d'absorption du matériau électroabsorbant et donc d'amplitude de l'onde électromagnétique induit une variation d'indice du matériau électroabsorbant et donc de la phase de l'onde électromagnétique*. Ce phénomène est caractérisé par le *facteur de couplage phase-amplitude* et détermine la portée de transmission des données par des fibres optiques monomode. Il est aussi communément appelé *chirp*. Malgré cela, la dégradation des performances du système est moins sévère dans ce cas. En effet, le rapport de la variation d'indice à la variation d'absorption est plus faible que pour une diode laser. D'autre part, la fréquence instantanée ne présente pas de fortes oscillations associées aux oscillations de relaxation, du fait qu'il n'y a pas de génération d'impulsion lumineuse mais seulement son passage ou son absorption dans le guide.

Il a été démontré que les effets électroabsorbants sont très rapides, qu'il est possible de les moduler jusqu'à des fréquences de quelques THz et que cette limitation ne provient que de la nature des matériaux utilisés [II.5]. En conséquence, la rapidité du modulateur électroabsorbant est donnée par le temps de charge de la capacité constituée par la *région intrinsèque* de la diode p-i-n du modulateur (cet aspect est repris dans le paragraphe II.1.2.3). Les modulateurs électroabsorbants (MEA) sont donc compatibles pour les transmissions 40 GBit/s voire beaucoup plus, car leur fréquence maximale de modulation n'est pas limitée par ces oscillations de

relaxation. Elle ne dépend que de celle avec laquelle on arrive à appliquer un champ électrique aux bornes du composant.

Comme nous l'avons cité, il existe plusieurs effets électro-absorbants dans les semi-conducteurs : l'effet *Franz-Keldysh* (II.1.1.1), l'effet *Wannier-Stark* (II.1.1.2) ou l'effet *Stark confiné dans les puits quantiques* (II.1.1.3)

Par définition l'électroabsorption est la propriété d'un matériau qui voit son absorption changer avec le champ électrique qui lui est appliqué. Dans les semi-conducteurs III-V, un effet électroabsorbant se manifeste par une déformation du spectre d'absorption au voisinage de l'énergie de bande interdite. Ainsi, suivant le type de déformation, on parlera de décalage du bord d'absorption vers le bleu (vers les courtes longueurs d'onde) ou vers le rouge (vers les longueurs d'onde plus grandes). C'est au voisinage du bord d'absorption que les effets électroabsorbants seront utilisés dans les modulateurs externes. L'absorption varie alors entre quelques centaines et quelques milliers de  $\text{cm}^{-1}$ , ce qui permet d'utiliser des dispositifs très courts. Comme l'étude des effets électroabsorbants en tant que tels ne rentre pas dans le cadre de ce mémoire, nous en donnerons seulement une brève description qualitative. Le sujet est néanmoins exhaustivement traité dans le mémoire de thèse d'E. Bigan [II.6].

#### **II.1.1.1 L'effet Franz-Keldysh dans les semi-conducteurs III-V massifs**

L'effet d'un champ électrique sur les propriétés optiques d'un cristal est connu depuis longtemps [II.7,II.8]. Cependant l'application de cet effet aux semi-conducteurs III-V massifs n'a été envisagée que plus récemment pour la modulation externe à  $1.55 \mu\text{m}$  [II.9]. En effet, l'application d'un champ électrique sur un cristal rompt sa symétrie de translation. En conséquence les conditions aux limites usuelles ne peuvent plus être appliquées. Les fonctions d'onde électronique perdent leur périodicité et adoptent une extension spatiale limitée. Une composante de la fonction d'onde dans la bande interdite contribue alors à l'apparition d'une queue d'absorption comme le montre la figure II-4. Ainsi, en choisissant une longueur d'onde légèrement supérieure à celle correspondant au bord d'absorption, il devient possible de passer d'un état de faible absorption à un état d'absorption importante en changeant le champ électrique. On remarquera ici que le seul degré de liberté dans le choix du matériau est son énergie de bande interdite par l'intermédiaire de la composition de l'alliage utilisé (fig. II-2), soit des systèmes de matériaux de la filière (P) tel que InGaAsP ou de la filière (Al) tel que InGaAlAs.

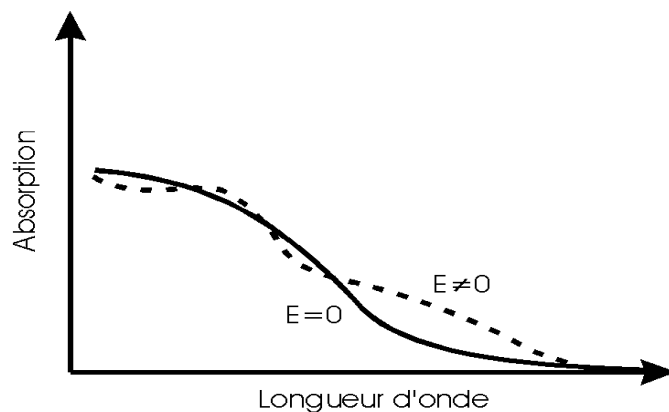


Fig. II-4 : Illustration de l'effet Franz-Keldysh par le spectre d'absorption typique d'un semi-conducteur III-V massif lors de l'application d'un champ électrique. Le bord d'absorption est décalé vers le rouge, alors que des oscillations apparaissent aux longueurs d'onde plus courtes.

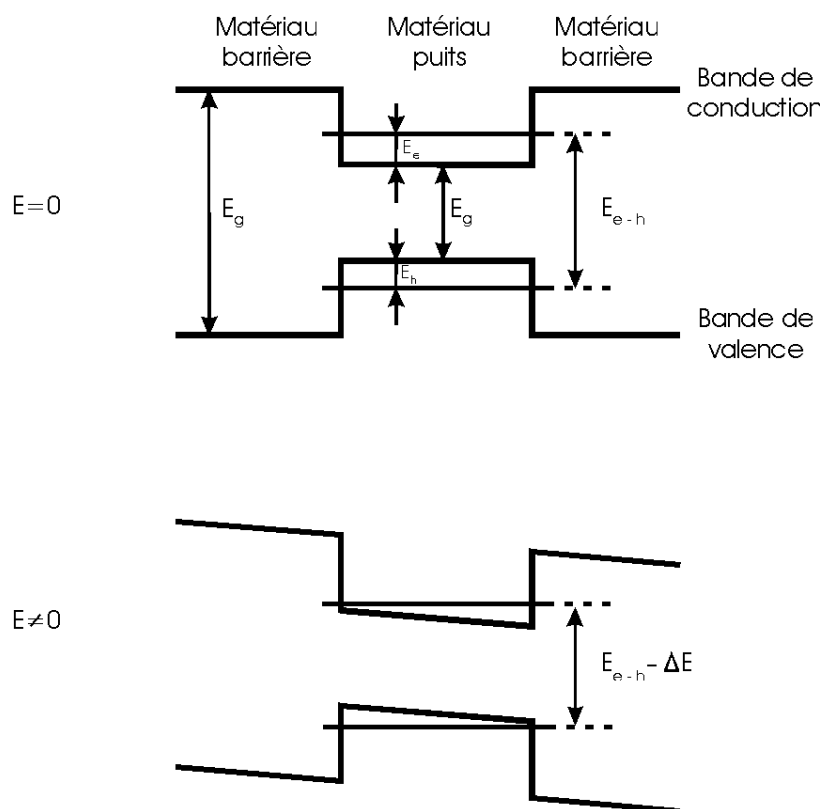


Fig. II-5 : Schéma du diagramme des niveaux d'énergie d'un puits quantique lors de l'application d'un champ électrique  $E$  : l'énergie de transition fondamentale du puits  $E_{e-h}$  est diminuée de  $\Delta E$ .

Avec les progrès de l'épitaxie de couches minces, il est devenu possible de faire croître des couches très fines, typiquement de quelques dizaines de monocouches

atomiques, de semi-conducteurs III-V d'énergie de bande interdite différente : *les puits quantiques*. En alternant ces strates – puits quantiques – de semi-conducteurs de petite et de grande énergie de bande interdite, les électrons et les trous sont piégés dans les puits ainsi constitués, comme l'illustre la figure II-5.

La résolution de l'équation de Schrödinger montre que le niveau d'énergie fondamental du porteur piégé est au-dessus de l'énergie de bande interdite du matériau puits. Cela résulte du principe d'incertitude d'Heisenberg selon lequel la position du porteur, lorsqu'il est dans le puits, est connue avec une précision de l'ordre de la largeur du puits. Il en résulte une incertitude sur la vitesse qui se traduit par un minimum non nul de l'énergie cinétique. L'énergie de transition fondamentale n'est plus  $E_g$ , l'énergie de bande interdite du matériau du puits, mais :

$$E_{e-h} = E_c + E_g + E_h \quad \text{Eq. II-1}$$

Où  $E_e$  et  $E_h$  sont les énergies de quantification des électrons et trous piégés, respectivement.

### **II.1.1.2 L'effet de Wannier-Stark**

Cet effet est visible dans les superréseaux : ensemble des structures à puits quantiques couplés. Dans le cas des puits quantiques multiples, les porteurs localisés dans des puits adjacents n'interagissent pas entre eux car l'épaisseur de barrière est suffisamment grande. Dans les superréseaux, où l'épaisseur de barrière est délibérément très petite, les porteurs piégés dans les puits ont la possibilité de passer par effet tunnel d'un puits à l'autre. Comme illustré sur la figure II-6, il en résulte la formation d'une minibande, de nature équivalente aux bandes de conduction ou de valence rencontrées dans les semi-conducteurs massifs. Ici les porteurs sont délocalisés sur l'étendue du superréseau.

Quand un champ électrique est appliqué perpendiculairement au plan des couches, les niveaux des différents puits quantiques sont désalignés et la résonance ainsi que la minibande disparaissent. Les modifications du bord d'absorption du spectre, montrées sur la figure II-7, sont très différentes de celles observées pour l'effet Stark confiné dans les puits quantiques multiples. A champ électrique nul, les porteurs sont délocalisés sur l'étendue du superréseau. L'absorption excitonique n'est pas visible, tout comme dans le cas des semi-conducteurs massifs. Par contre, quand le champ électrique est appliqué alors la minibande disparaît et les porteurs se délocalisent dans les puits quantiques et l'absorption excitonique devient observable. Rappelons brièvement que l'exciton est la pseudo particule formée par l'attraction Coulombienne

entre un trou et un électron, et qu'elle n'est pas localisée dans le cas d'un semi-conducteur massif.

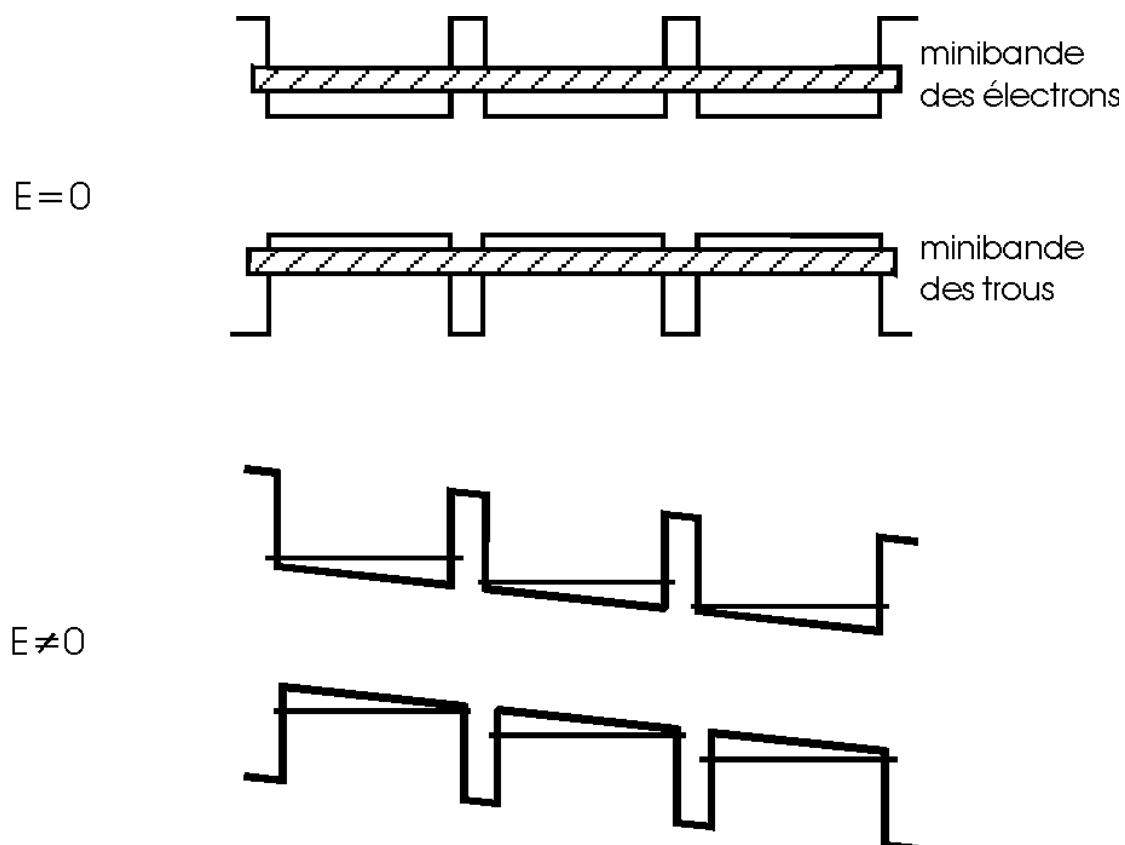


Fig. II-6 : Schéma de formation de la minibande dans un superréseau en l'absence d'un champ électrique et sa disparition sous l'influence du champ électrique.

Pour l'effet Wannier-Stark, le pic d'absorption excitonique ne se déplace presque pas. La déformation du bord d'absorption provient essentiellement de transitions obliques dans l'espace entre les porteurs localisés dans des puits adjacents. Il y a alors deux domaines en longueurs d'onde où une variation d'absorption est observée : aux plus hautes longueurs d'onde, on observe un décalage vers le rouge du bord d'absorption alors que juste avant ce front d'absorption, c'est plutôt un décalage vers le bleu qui se manifeste par une diminution de l'absorption avec le champ électrique. Les modulateurs précédemment réalisés avec cet effet n'ont pas perduré car leurs pertes internes étaient beaucoup trop importantes.



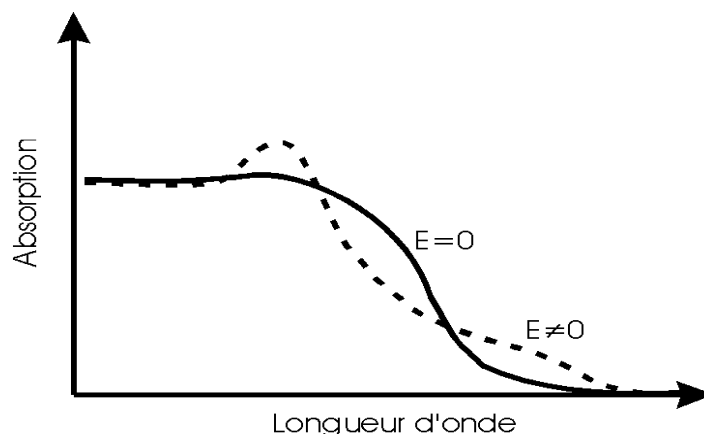


Fig. II-7 : Spectre d'absorption typique de la localisation de Wannier-Stark dans un superréseau. L'application d'un champ électrique  $E$  provoque, dans l'ordre des longueurs d'onde croissantes, l'apparition de l'exciton, le décalage vers le bleu puis le décalage vers le rouge du bord d'absorption [II.6].

### II.1.1.3 L'effet Stark confiné dans les puits quantiques

Quand un champ électrique est appliqué perpendiculairement par rapport à la direction de croissance des couches, la forme du potentiel du puits varie progressivement d'un puits de potentiel rectangulaire à un puits trapézoïdal suivant la figure II-5. Les porteurs piégés peuvent sortir moins difficilement du puits. L'incertitude sur leur position augmente, les énergies de quantification  $E_e$  et  $E_h$  diminuent en conséquence et le bord d'absorption se décale vers le rouge, comme l'illustre la figure II-8 avec un spectre typique d'effet Stark confiné.

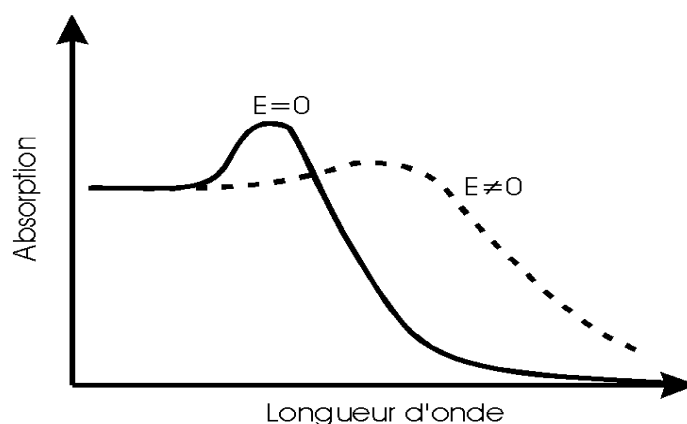


Fig. II-8 : Illustration du décalage vers le rouge induit par l'effet Stark confiné dans les puits quantiques multiples. Sous l'influence d'un champ électrique  $E$ , l'exciton se déplace et s'atténue [II.10]

Pour bien comprendre ce spectre, il faut aussi ajouter le rôle joué par les excitons. A champ nul, la force de l'attraction Coulombienne de formation de l'exciton est considérablement renforcée à cause du confinement des porteurs dans les puits. Le pic excitonique est donc clairement visible sur le spectre d'absorption à température ambiante. Avec l'application du champ électrique, les électrons et les trous tendent à se séparer ce qui diminue donc l'intensité de l'attraction Coulombienne entre les deux particules. L'effet Stark confiné s'observe donc sur le spectre d'absorption comme un décalage vers le rouge et une atténuation du pic d'absorption excitonique [II.10]. Ce décalage vers le rouge du bord d'absorption est mis à profit pour fabriquer des modulateurs électroabsorbants efficaces [II.11]. A ceci il faut ajouter la possibilité d'épiter des couches contraintes (de maille cristalline différente de celle du substrat) ce qui accroît le nombre de degrés de liberté dans la réalisation de tels modulateurs. Ceci est à comparer aux modulateurs fonctionnant sur l'effet de Franz-Keldysh, où il n'existe qu'un seul degré de liberté (l'énergie de bande interdite du matériau).

Les modulateurs électroabsorbants développés au Laboratoire d'OPTO+ fonctionnent sur le principe de l'effet Stark confiné dans les puits quantiques. Cependant, le choix de leurs paramètres de conception est varié : matériaux, structure de croissance, technique de fabrication. De plus, ces paramètres sont interdépendants. Ainsi, afin de mieux comprendre les MEA, nous allons décrire leur principe de fonctionnement, leurs paramètres de conception et le cahier des charges associé ainsi que les différentes techniques de fabrication possibles.

### **II.1.2 Les Modulateurs électro-absorbants : paramètres de conception**

Dans ce paragraphe, une discussion du cahier des charges des modulateurs électroabsorbant fonctionnant grâce à l'effet Stark confiné dans les puits quantiques est faite en vue d'obtenir les meilleures performances pour la transmission de données. Le composant devra suivre un certain nombre de règles de conception en terme de composition et de géométrie, tout en prenant aussi en compte la technique de fabrication qui joue un rôle important. L'objectif de cette étude est le développement d'une technique d'épitaxie particulière appliquée à la réalisation de modulateurs électroabsorbant enterrés. De ce fait, la description des paramètres de conception et du cahier charges sera faite de façon qualitative afin de mettre en avant les contributions apportées par cette étude sur les composants réalisés.

A ce stade, il est important de séparer les paramètres de conception du cahier des charges pour la réalisation des MEA. En effet, ce dernier comporte un certain nombre de points relatifs à l'insertion du composant dans un système de transmission :

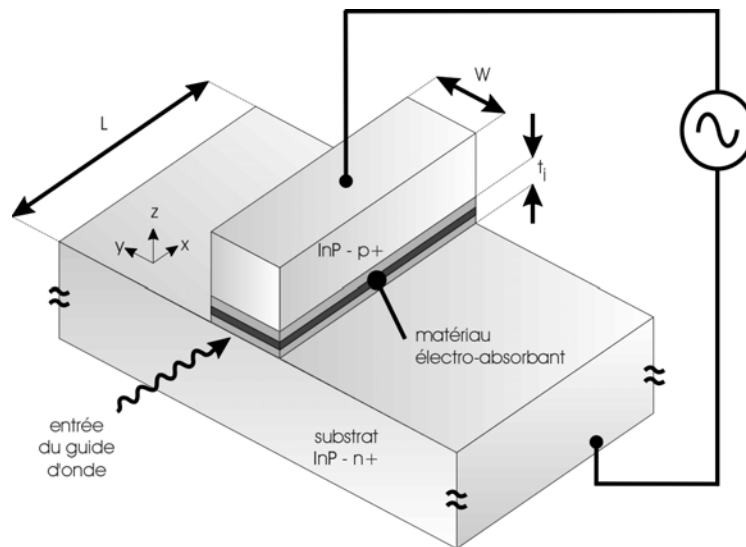
- ❖ la longueur d'onde de fonctionnement : elle définit la longueur à laquelle sera optimisé le modulateur, dans notre cas se sera  $1.55 \mu\text{m}$  (correspondant au minimum d'absorption des fibres optiques standards, soit  $0.2 \text{ dB/km}$ ).
- ❖ la tension de commande : elle doit être la plus faible possible pour éviter l'échauffement du module. Elle est généralement comprise entre  $-6$  et  $-1 \text{ V}$ .
- ❖ les pertes d'insertion : elles doivent être les plus faibles possibles pour réduire autant que faire se peut la pénalité due à l'insertion d'un nouveau composant sur la ligne. Elles sont généralement comprises entre  $4$  et  $10 \text{ dB}$ .
- ❖ l'atténuation en mode passant : elle représente les pertes du signal optique transmis lorsque le modulateur est dans son état passant. Elles doivent être les plus faibles possibles et dépendent de la géométrie et des matériaux qui composent le guide. Généralement elles sont comprises entre  $1$  et  $8 \text{ dB}$ .
- ❖ le taux d'extinction : il doit être le plus fort possible afin de différencier au mieux l'état passant de l'état bloquant lors du passage de la lumière (c'est le contraste du signal). Généralement il vaut entre  $15$  et  $40 \text{ dB}$  pour les plus forts.
- ❖ la bande spectrale de fonctionnement : elle définit le spectre de fonctionnement du modulateur et doit être la plus grande possible. Il n'y a pas de valeur type du moment qu'elle est suffisante. Si elle est vraiment grande, par exemple de  $1540$  à  $1570 \text{ nm}$ , alors on pourra utiliser le composant pour d'autres applications (WDM...).
- ❖ la bande passante : elle est définie par la fréquence de coupure à  $-3 \text{ dB}$  du modulateur en fonctionnement dynamique et doit correspondre au besoin de la ligne. Dans notre cas on veut qu'elle soit supérieure à  $40 \text{ GHz}$ .
- ❖ le facteur de couplage phase-amplitude (*chirp*) : il doit être le plus petit possible dans son domaine de définition comme on le verra par la suite. Il influence la portée de transmission des données dans la fibre optique.

Pour atteindre les objectifs définis par ce cahier des charges, on va jouer sur les paramètres de conception des modulateurs que l'on va maintenant décrire un par un. On en dénombre principalement six : la *structure monomode du guide d'onde en arrête* (II.1.2.1) nécessaire à la diminution de l'*atténuation globale du signal optique* causé par l'insertion du composant dans le système, le *taux d'extinction* (II.1.2.2) entre les états passant et fermé du composant, la *bande passante* et la *tension de*

*commande* (II.1.2.3) pour les transmissions de données à haut débit, et enfin, étant donnée que la modulation du flux lumineux s'accompagne d'une modulation de phase de l'onde lumineuse selon les relations de Kramers-Krönig, le *paramètre de couplage phase-amplitude* (ou chirp) (II.1.2.4), déterminant pour connaître la portée de transmission des données par fibre optique standard.

### **II.1.2.1 La structure monomode du guide d'onde en arrêt**

L'utilisation d'une structure en onde guidée (cf. fig. II-9) permet de réduire de trois ou quatre ordres de grandeur la différence de potentiel à appliquer pour obtenir un champ électrique donné sur l'étendue du matériau électroabsorbant. En effet, dans une configuration où un faisceau libre traverse un matériau électroabsorbant, il faut appliquer la différence de potentiel sur une région de quelques millimètres d'épaisseur [II.12] pour avoir un effet suffisant pour réaliser la modulation d'amplitude. Par contre, en configuration guidée, le flux lumineux est confiné dans une très faible épaisseur de matériau électroabsorbant (soit l'épaisseur de la couche active : 0.1 à 0.5  $\mu\text{m}$ ).



*Fig. II-9 : Structure d'un guide d'onde en arrêt contenant un matériau électroabsorbant dans le cœur du guide. L'utilisation de matériaux dopés permet l'application d'un champ électrique sur l'étendue de la région intrinsèque d'épaisseur  $t_i$ .  $W$  et  $L$  représentent la largeur et la longueur de cette région.*

Dans le cas d'un modulateur électroabsorbant (fig. II-9), nous avons une couche de matériau électroabsorbant placée entre deux couches d'InP formant un guide d'onde en arrêt. Celle-ci a pour rôle de créer la modulation d'amplitude par

application d'une différence de potentiel modulée sur les couches inférieures et supérieures d'InP constituant le guide. Pour qu'il y ait guidage de l'onde électromagnétique qui traverse le modulateur, l'indice du matériau électroabsorbant doit être plus grand que celui de l'InP, ou encore son énergie de bande interdite doit être plus faible que celle de l'InP. Les composants que nous étudions fonctionnent pour  $1.55\ \mu\text{m}$ , ce qui correspond à une énergie de bande interdite de  $0.8\ \text{eV}$  pour le matériau électroabsorbant. L'énergie de bande interdite de l'InP étant  $1.35\ \text{eV}$ , ceci permet donc au matériau électroabsorbant de constituer le cœur du guide de façon pleinement compatible avec la fonction de guidage de l'onde électromagnétique à transmettre. A ce titre, on définit le facteur de confinement  $\Gamma$  comme la fraction d'énergie lumineuse guidée contenue dans le cœur du guide ou encore le rapport entre la puissance guidée dans la couche active et la puissance totale du mode (il est donc compris entre 0 et 1). Celui-ci dépend entre autres des dimensions du guide, il fait donc partie des paramètres de conception au même titre que la nature des matériaux mis en jeu.

La forme du guide est ensuite choisie afin de réduire les pertes de couplage avec les fibres optiques entourant le modulateur lors de son insertion dans un système de transmission (cf. Fig. 1 de l'introduction). En effet, les pertes par couplage représentent la majeure partie des pertes optiques induites par la présence du modulateur électroabsorbant. Typiquement, elles valent  $2 \times 3.5\ \text{dB}$  pour les pertes par face couplée et environ 1 ou 2 dB pour les pertes par transmission dans le guide lui-même. C'est un total de 8 dB de perte fibre à fibre, pour un guide de  $200\ \mu\text{m}$  de long par  $3\ \mu\text{m}$  de large [II.13]. Par exemple, on a perdu 85 % de la puissance optique qui est arrivée par la fibre d'entrée comme indiquée sur la figure II-10.

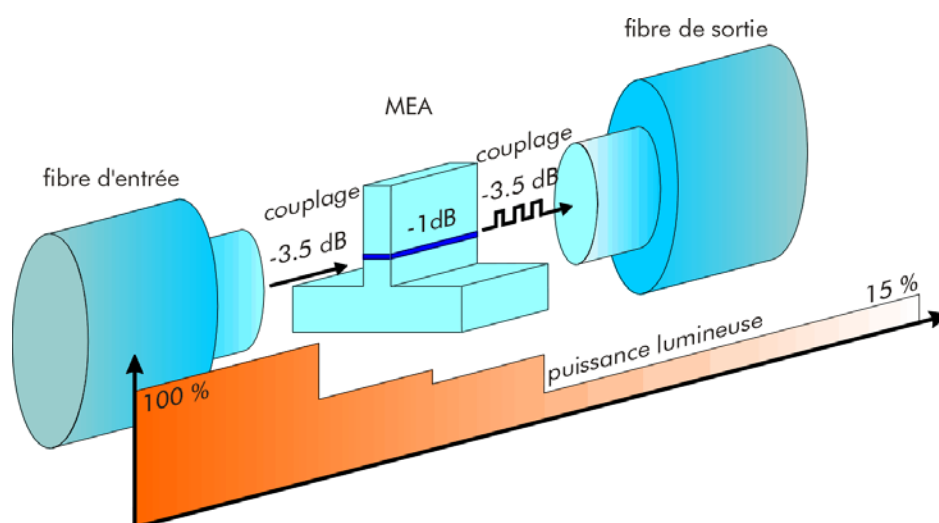


Fig. II-10 : Exemple de pertes optiques dues à l'insertion d'un modulateur externe ( $200\ \mu\text{m} \times 3\ \mu\text{m}$ ) dans une ligne de transmission de données.

Le guide d'onde en arrête montré sur la figure II-10 est un ruban contenant une couche de matériau électroabsorbant, responsable de la modulation d'intensité lumineuse, intercalée entre deux couches d'InP de confinement électro-optique. D'autres types de guide seront présentés plus loin.

La qualité du couplage dépend du recouvrement de la distribution des ondes électromagnétiques entre la fibre et le modulateur et de la précision du positionnement de l'un par rapport à l'autre. A cet égard, lors d'un couplage avec une fibre optique monomode, par exemple pour les transmissions hauts débits longues distances, il est important que le modulateur soit aussi monomode.

Les dimensions du guide d'onde en arrête sont donc déterminées en résolvant l'équation de propagation dérivée des équations de Maxwell. Sa résolution montre qu'il existe des dimensions pour lesquelles, pour des indices de réfraction donnés pour le matériau électroabsorbant et l'InP, le guide ne supporte qu'un seul mode de propagation, il est donc monomode. Deux dimensions sont particulièrement importantes pour obtenir un guide monomode : l'épaisseur du cœur, qui contrôle le confinement vertical, et la largeur du guide en arrête qui contrôle plutôt le confinement latéral. Cependant, le couplage peut demeurer mauvais parce que les deux modes entre la fibre et le modulateur ont des tailles différentes : par exemple 1 à 3  $\mu\text{m}$  pour le modulateur et 5 à 10  $\mu\text{m}$  pour la fibre. Mais, comme on le verra dans le paragraphe II.1.3, un choix judicieux de la technique de fabrication permet encore d'améliorer le recouvrement des modes entre les fibres et le modulateur.

### **II.1.2.2 Compromis entre le taux d'extinction et l'atténuation en mode passant**

Le taux d'extinction et l'atténuation en mode passant sont deux grandeurs qui ne sont pas indépendantes pour les propriétés du modulateur, ce qui impose de les traiter conjointement. En effet, il existe un compromis entre les deux dont la qualité dépend du paramètre de variation d'absorption :  $\Delta\alpha/\alpha_0$ . Ce paramètre définit, dans un spectre d'électroabsorption donné, un domaine utilisable de longueurs d'onde (cf. fig. II-11) pour le fonctionnement optimal du modulateur.

La fonction du modulateur externe est de transformer la puissance du flux lumineux qui le traverse en un symbole binaire sous l'action d'un champ électrique. Le modulateur passe donc d'un état passant à un état fermé auxquels correspondent deux états du champ électrique appliqué. La puissance du flux lumineux couplé dans le guide varie donc de quelques dB entre ces deux états. Ainsi, pour caractériser cette variation on utilise le taux d'extinction qui est défini par :

$$\frac{P_{ON}}{P_{OFF}} = \exp(\Gamma \Delta\alpha L) \quad \text{Eq. II-2}$$

où  $P_{ON}/P_{OFF}$  est le taux d'extinction,  $\Gamma$  le confinement optique dans la région active,  $\Delta\alpha$  la variation d'absorption dans le matériau actif entre les états passant et fermé du modulateur et  $L$  la longueur de la région intrinsèque (cf. fig. II-9). Le taux d'extinction indique donc la qualité de l'extinction de la lumière commutée et s'exprime en dB. Idéalement il devrait tendre vers  $-\infty$ . En pratique, il est proportionnel à la longueur du guide. Il pourrait donc être rendu arbitrairement grand si la longueur du guide n'était pas limitée par *l'atténuation en mode passant*, c'est à dire la puissance lumineuse perdue dans le guide au fur et à mesure qu'elle le traverse. Elle est définie pour une polarisation nulle du modulateur (0 V) par :

$$att. = \exp(\Gamma \alpha_0 L) \quad \text{Eq. II-3}$$

Ainsi, il faut à la fois récupérer la plus grande partie possible du flux lumineux à l'état ouvert du modulateur et obtenir un taux d'extinction le plus fort possible. Le paramètre  $\Delta\alpha/\alpha_0$ , où  $\alpha_0$  représente l'absorption résiduelle à l'état passant (à 0 V) (cf. fig. II-9), doit donc être le plus grand possible. Cependant, un modulateur ne peut absorber qu'une puissance optique limitée dans le mode à l'état passant. En effet, pour des puissances de flux lumineux trop importantes, la commutation entre l'état passant et l'état fermé devient moins franche que pour des puissances plus faibles. On a donc une augmentation du taux d'erreur en transmission de données et on perd en bande passante. Pour cette raison, on s'accorde arbitrairement à avoir :

$$\left| \frac{\Delta\alpha}{\alpha_0} \right| \geq 7.5 \quad \text{Eq. II-4}$$

En pratique, cela veut dire qu'on essaie de limiter les pertes par absorption dans le modulateur à l'état passant à 0 V à  $-2$  dB et de rendre le taux d'extinction supérieur à  $+15$  dB en jouant sur les dimensions du guide. Dans ce cas, la forme du guide en arrête se prête bien à l'obtention de ce compromis.

D'autre part, il faut faire la différence entre le taux d'extinction statique et le taux d'extinction dynamique, car dans la pratique ils sont différents : le taux d'extinction statique ou SER (Static Extinction Ratio) est obligatoirement égal ou plus grand que le taux d'extinction dynamique ou DER (Dynamic Extinction Ratio). En effet (cf. fig. II-12), le SER est défini sur une gamme « infinie » de valeurs de polarisation du

composant, alors que le DER est défini entre 0 V et la tension nécessaire de polarisation, qui, rappelons-le, doit être la plus faible possible pour des raisons de dissipation thermique et de réalisation des circuits de commande à de telles fréquences (cf. paragraphe II.1.1).

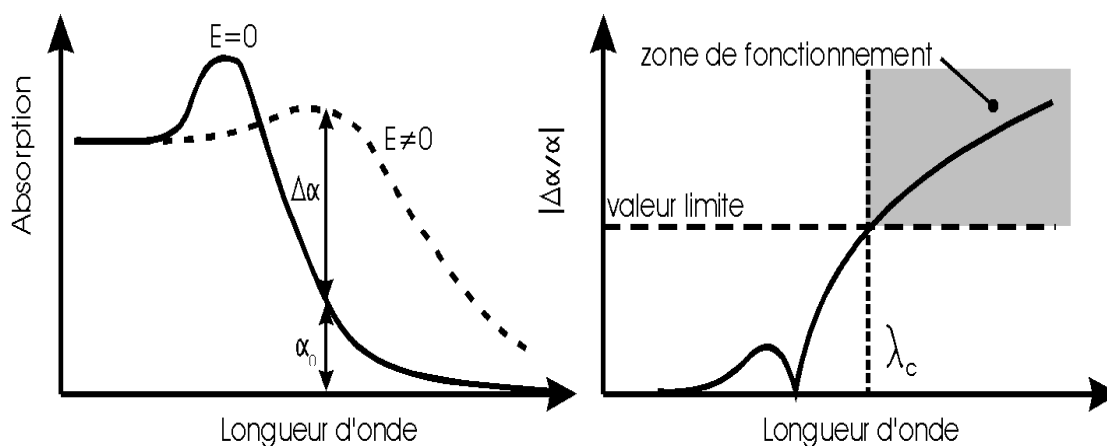


Fig. II-11 : Variation du paramètre  $\Delta\alpha/\alpha_0$  en fonction de la longueur d'onde (à droite) pour un spectre d'électroabsorption d'effet Stark confiné (à gauche). La valeur limite imposée à  $\Delta\alpha/\alpha_0$  définit un domaine en longueur d'onde  $\lambda > \lambda_c$ .

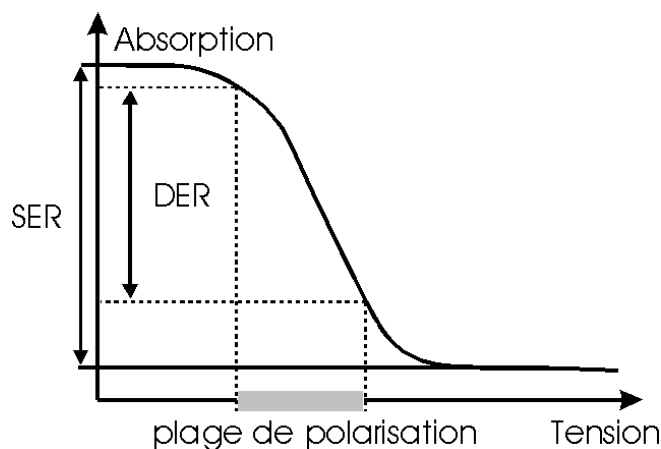


Fig. II-12 : Evolution schématique du taux d'extinction en fonction de la polarisation du composant.

### II.1.2.3 Compromis entre la bande passante et la tension de commande

La structure électrique d'un modulateur électroabsorbant est une diode *p-i-n* comme indiquée sur la figure II-9, fonctionnant dans le régime de polarisation inverse. Pour analyser simplement l'influence des différents paramètres du modulateur sur ses performances en fréquence, on définit sa bande passante en négligeant les éléments électriques parasites présents dans le montage de mesure hyperfréquence et dans le composant lui-même, tel que le plot de contact du



modulateur par exemple. De plus, au vu des dopages  $p$  et  $n$  suffisamment élevés des couches de confinement qu'on utilise (quelques  $10^{17-18} \text{ cm}^{-3}$  pour les couches de confinement en InP par rapport à quelques  $10^{15} \text{ cm}^{-3}$  pour la région intrinsèque), on néglige toute éventuelle extension de la région désertée dans les régions de confinement  $p$  et  $n$  même aux plus fortes tensions de polarisation inverse. Enfin, on fait l'approximation que l'épaisseur de la région désertée est égale à l'épaisseur de la région intrinsèque étant donné l'épaisseur totale de celle-ci (quelques centaines de nanomètres).

Cette dernière hypothèse suppose que le niveau de dopage résiduel dans la région dite intrinsèque (en réalité non intentionnellement dopée) soit suffisamment faible pour que la notion de champ électrique moyen dans la région intrinsèque ait un sens. En d'autres termes, afin d'éviter des variations importantes de la capacité de la région intrinsèque, néfaste pour la bande passante du modulateur, il est souhaitable de maintenir la région intrinsèque désertée aussi bien dans l'état passant que dans l'état fermé. Pour cela il ne faut pas dépasser une épaisseur de quelques centaines de nanomètres pour la couche électroabsorbante et maintenir des dopages forts dans les couches de confinement. Ceci, afin que le potentiel auto-construit dans la diode soit suffisamment fort pour désertir complètement ou presque la région intrinsèque. Dans ce cas, le modulateur peut donc être considéré comme équivalent à une capacité : celle de la région intrinsèque de la figure II-9. Nous exprimons alors sa bande passante  $\nu_{3dB}$  à 3 dB de coupure comme :

$$\nu_{3dB} = \frac{1}{\pi (R + r_s) C_{p-i-n}} \quad \text{Eq. II-5}$$

Où  $R$  est la résistance du circuit de mesure hyperfréquence (cf fig. II-14),  $r_s$  la résistance série du modulateur et  $C_{p-i-n}$  est la capacité de la diode  $p-i-n$ , telle que :

$$C_{p-i-n} = \frac{\epsilon_i W L}{t_i} \quad \text{Eq. II-6}$$

Où  $\epsilon_i$  est la constante diélectrique de la région intrinsèque,  $W$ ,  $L$  et  $t_i$  respectivement la largeur et la longueur et l'épaisseur de cette région telles qu'on peut les voir sur la figure II-9. En réalité le modulateur devrait être représenté par le schéma électrique équivalent d'une diode  $p-i-n$  polarisée en inverse (cf. fig. II-13).

La résistance en série  $r_s$  varie typiquement de 10 à 30  $\Omega$ , alors que la résistance en parallèle  $r_p$ , qui représente la variation de courant générée par l'absorption en fonction

de la tension, est de l'ordre de quelques centaines de  $k\Omega$ . Ainsi, lors de l'application d'un signal hyperfréquence sur la diode polarisée en inverse, la contribution de la résistance en parallèle devient négligeable alors qu'il faut ajouter la résistance série à la résistance du générateur hyperfréquence pour calculer la bande passante (cf. fig. II-14).

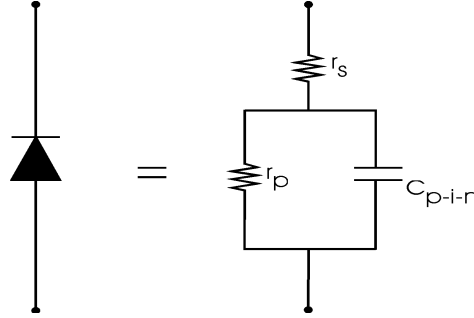


Fig. II-13 : Schéma électrique équivalent d'une diode  $p-i-n$  polarisée en inverse.

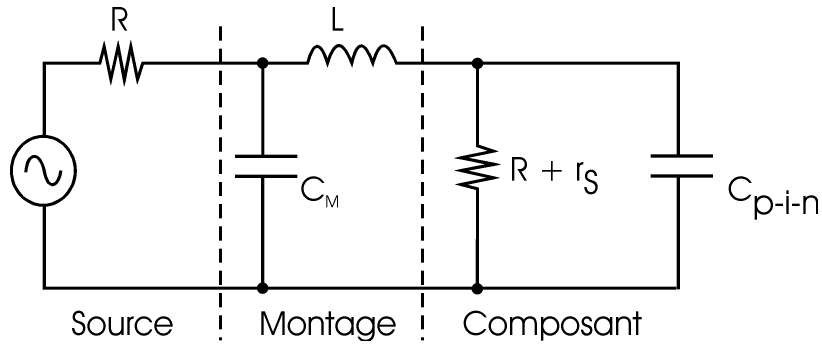


Fig. II-14 : Schéma électrique équivalent du modulateur électroabsorbant et de son générateur hyperfréquence.

Sur la figure II-14, le module SOURCE représente le générateur, le module MONTAGE la ligne de transmission et le module COMPOSANT le modulateur qui possède ici une capacité  $C_{p-i-n}$ .  $R$  est l'impédance caractéristique de la ligne de transmission. Elle est égale à la résistance de source du générateur dans un montage avec adaptation d'impédance en ajoutant une résistance de  $50\ \Omega$  (dans la plupart des cas) en parallèle avec le modulateur. La tension de commande  $\Delta V$  du modulateur est égale à la différence de tension appliquée entre les états passant et fermé. On peut donc la relier au champ électrique appliqué sur la région intrinsèque telle que :

$$\frac{\Delta V}{t_i} = \Delta E \quad \text{Eq. II-7}$$

Où  $\Delta V$  est la tension de commande,  $t_i$  l'épaisseur de la région intrinsèque et  $\Delta E$  le champ électrique appliqué sur celle-ci, si on fonctionne en régime de désertion pour la région intrinsèque. Si l'on prend en considération les équations II-5, II-6 et II-7, alors on obtient le paramètre suivant de bande passante rapportée à la variation de tension de commande :

$$\frac{\nu_{3dB}}{\Delta V} = \frac{1}{\pi \varepsilon_i R W L \Delta E} \quad \text{Eq. II-8}$$

Ce paramètre est appelé facteur de mérite du modulateur. Il représente la bande passante qui peut être obtenue pour une tension de commande donnée ou inversement donne la tension de commande pour une bande passante fixée.

En fonction des différents paramètres que nous avons décrits précédemment, voici quelques règles de conception communément admises pour la réalisation des modulateurs : la largeur du guide doit être aussi petite que possible, mais elle dépend essentiellement des possibilités offertes par les procédés technologiques. La longueur du guide est déterminée par le taux d'extinction. L'épaisseur du matériau électroabsorbant est choisie de telle manière que le guide soit monomode, ce qui permet d'obtenir un facteur de confinement du matériau électroabsorbant. L'épaisseur de la région intrinsèque est calculée pour obtenir la bande passante désirée. On peut alors obtenir la tension de commande à partir du facteur de mérite.

#### **II.1.2.4 Le facteur de couplage phase-amplitude (ou chirp)**

Nous venons de voir comment variaient les différents paramètres mis en jeu lors de la réalisation de modulateurs électroabsorbants fonctionnant grâce à l'effet Stark confiné dans les puits quantiques. Cependant, en vertu des relations de *Kramers-Krönig*, toute variation d'absorption du matériau électroabsorbant et donc d'amplitude de l'onde électromagnétique induit une variation d'indice du matériau électroabsorbant et donc de la phase de l'onde électromagnétique, selon son facteur de couplage phase-amplitude. Cette variation n'affecte ni l'atténuation en mode passant, ni le taux d'extinction, ni la tension de commande ou même la bande passante. Son effet ne se manifeste que lors de la propagation de l'onde lumineuse dans un milieu dispersif tel que la fibre optique.

Expérimentalement, on peut constater les perturbations causées par la modulation de la phase induite par la modulation d'absorption lors du passage de l'état passant à l'état fermé du modulateur, en mesurant la bande passante du couple modulateur-fibre dans un tronçon de fibre optique de longueur déterminée. La mesure montrera une

bande intrinsèque à la fibre, dont la valeur dépend du facteur de couplage phase-amplitude du modulateur. En d'autres termes, le *chirp* du modulateur définit la portée de transmission des données en fonction de la fréquence de commutation choisie.

Par exemple, la dispersion dans des fibres optiques monomodes standard est de  $17 \text{ ps} \cdot \text{nm}^{-1} \cdot \text{km}^{-1}$  vers  $1.55 \text{ } \mu\text{m}$ . La capacité de transmission des fibres est définie par  $\nu_{3dB}^2 L_f$  [II.12] :

$$\nu_{3dB}^2 L_f = \frac{c}{4 D \lambda^2} \frac{\pi}{4} \left( \arccos \left( \frac{1}{\sqrt{2(1 + \alpha_H)}} \right) - \arctan(\alpha_H) \right), \alpha_H \geq 0 \quad \text{Eq. II-9}$$

$$\nu_{3dB}^2 L_f = \frac{c}{4 D \lambda^2} \left( 1 - \frac{\pi}{4} \arctan(\alpha_H) \right), \alpha_H \leq 0 \quad \text{Eq. II-10}$$

Où  $\nu_{3dB}^2 L_f$  représente la capacité de transmission des fibres,  $L_f$  la longueur de la fibre utilisée et  $\alpha_H$  le facteur de couplage phase-amplitude du modulateur.

Ainsi, lorsque le facteur de couplage phase-amplitude est nul, on a une capacité de transmission de  $1840 \text{ GHz}^2 \cdot \text{km}$  pour les fibres standards à  $1.55 \text{ } \mu\text{m}$ . Comme la fréquence de coupure nécessaire pour transmettre  $10 \text{ GBit/s}$  vaut environ  $7 \text{ GHz}$ , cette capacité de transmission correspond à une longueur de liaison de  $37 \text{ km}$  à  $10 \text{ GBit/s}$ . Lors de la réalisation des modulateurs, on essaie d'optimiser le facteur de couplage phase-amplitude afin qu'il reste idéalement dans l'intervalle  $[-1,0]$  en jouant principalement sur la composition et les épaisseurs des différentes couches de la région électroabsorbante.

Tableau II-15 : Tableau récapitulatif des paramètres des modulateurs électroabsorbants

Paramètres du cahier des charges	Valeurs généralement observées/choisies
- longueur d'onde de fonctionnement	$\lambda = 1.55 \text{ } \mu\text{m}$
- tension de commande	$-6 \text{ V} < \Delta V < -1 \text{ V}$
- pertes d'insertion	$4 \text{ dB} < \alpha_{\text{insertion}} < 10 \text{ dB}$
- atténuation en mode passant	$1 \text{ dB} < \text{att.} < 8 \text{ dB}$
- taux d'extinction	$15 \text{ dB} < P_{\text{ON}}/P_{\text{OFF}} < 40 \text{ dB}$
- bande spectrale de fonctionnement	$1540 \text{ nm} < \lambda < 1570 \text{ nm}$
- bande passante	$40 \text{ GHz} < \nu_{3dB}$
- facteur de couplage phase-amplitude	$-1 < \alpha_H < 0$

En conclusion de ce paragraphe, nous avons constaté que tous les paramètres de conception des modulateurs électroabsorbant sont liés entre eux (cf. tableau II-15) et qu'il faut rechercher les meilleurs compromis pour obtenir des performances optimales. Cependant et comme nous allons maintenant le voir, la technique de fabrication du composant joue aussi un rôle essentiel sur les performances électro-optiques de ce dernier.

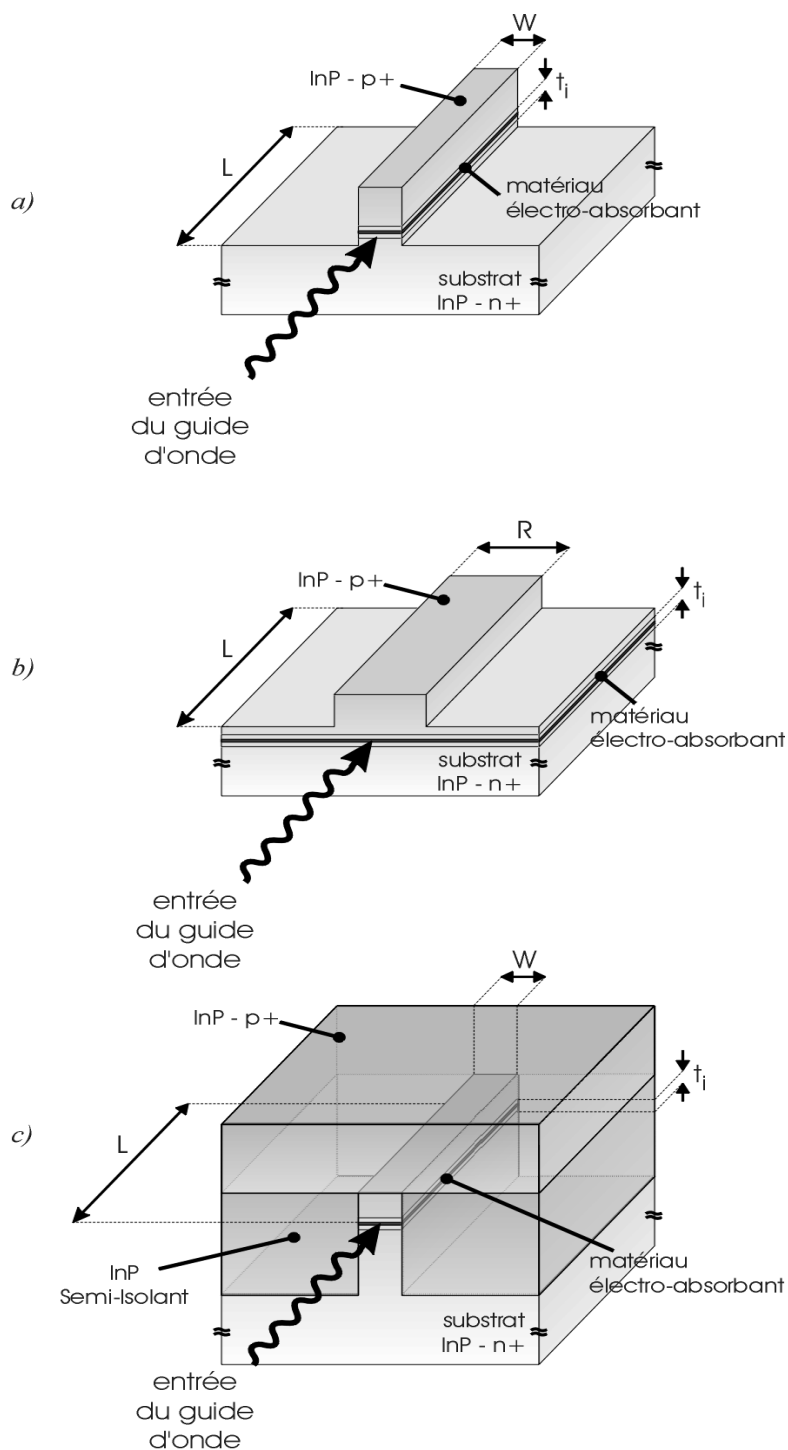


Fig. II-16 : Techniques de fabrication des modulateurs électroabsorbants : Deep-Ridge (a), Shallow-Ridge (b) et Semi-Insulating Buried Heterostructure (c).

### **II.1.3 Les modulateurs électroabsorbants enterrés**

Il existe trois grandes techniques de fabrication des modulateurs électroabsorbants sur substrat de Phosphure d'Indium (InP) : deux dites « ruban » et une dite « enterrée », représentées sur la figure II-16. Les deux techniques ruban sont les techniques dénommées en anglais « Deep-Ridge » et « Shallow-Ridge », alors que la technique enterrée est appelée « Semi-Insulating Buried Heterostructure ». Ces noms anglais sont largement utilisés dans le monde des composants Télécom. et seront utilisés tels quels (cités entre guillemets). Leurs spécificités respectives sont abordées plus loin.

Il existe des variantes à ces techniques de fabrication, telle que par exemple l'utilisation d'un substrat d'InP semi-isolant au lieu d'un substrat d'*InP-n+* dans la technique « Deep-Ridge » [II.14]. Les contacts *InP-n+* et *InP-p+* sont alors déportés de part et d'autre du ruban. Cependant, ce changement ne représente pas une modification fondamentale du guidage de l'onde lumineuse à moduler comme on peut l'observer entre les techniques « Deep-Ridge » et « Shallow-Ridge » de la figure II-16 par exemple. C'est pourquoi on ne distinguera que trois techniques principales de fabrication.

#### **II.1.3.1 La technique « Deep-Ridge »**

C'est la plus ancienne des techniques utilisées pour la réalisation de modulateurs électroabsorbants sur substrat d'InP. Comme on le voit sur la figure II-16-a, elle permet de contrôler les trois dimensions de la région intrinsèque, soit sa longueur  $L$  son épaisseur  $t_i$  et sa largeur  $W$ .

L'épaisseur  $t_i$  est contrôlée lors de l'épitaxie de la région intrinsèque, réalisée initialement dans cette étude par épitaxie par jet moléculaire. Ceci permet un bon contrôle de la région électroabsorbante à base de multi-puits quantiques. La longueur de la puce modulateur est déterminée lors du clivage en barrette et est différente de la longueur du modulateur. En effet, il est difficile de cliver des puces de moins de 100  $\mu\text{m}$  de longueur mais on peut définir par lithographie des longueurs bien inférieures. La longueur du modulateur est égale à la longueur de l'électrode qui vient appliquer le champ électrique sur la région intrinsèque. Elle peut varier de 25  $\mu\text{m}$  à 100  $\mu\text{m}$  suivant les besoins (cf. fig. II-17), alors que la longueur de la puce représente la longueur totale de la région électroabsorbante plus la longueur des guides passifs à chaque extrémité du modulateur.

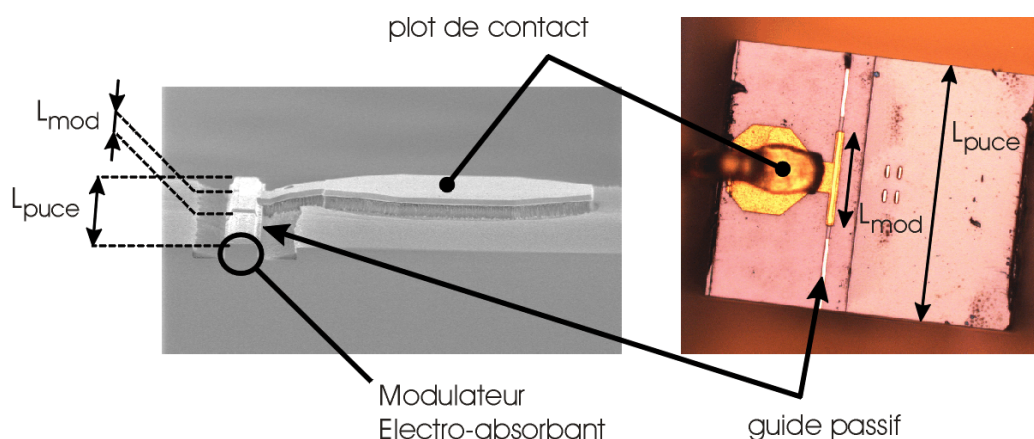


Fig. II-17 : Image au microscope à balayage électronique (à gauche) et au microscope optique (à droite) d'une puce contenant un modulateur électroabsorbant sur substrat d'InP.

Sur la figure II-17,  $L_{puce}$  représente la longueur de la puce contenant le modulateur de longueur  $L_{mod}$ . La puce contient le modulateur ainsi que deux guides passifs de part et d'autre de celui-ci. La largeur du modulateur, dans le cas d'une technologie « Deep-Ridge », est définie lors de la gravure verticale du ruban formant le guide d'onde du modulateur. Cette gravure peut être réalisée de deux façons différentes : par gravure humide, en utilisant une solution chimique à base de différents acides, ou par gravure sèche en utilisant la RIE (Reactive Ion Etching) ou l'ICP (Inductive Coupled Plasma RIE). Usuellement, la gravure chimique est une gravure qui révèle certains plans cristallographiques au profit d'autres, tandis que la gravure sèche (RIE ou ICP) est optimisée pour obtenir des rubans aux flancs droits (cf. fig. II-18)

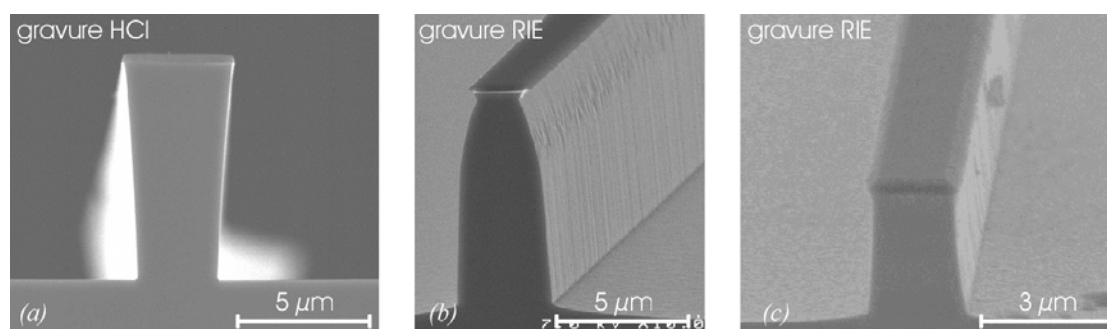


Fig. II-18 : Images au microscope à balayage électronique en coupe (a) ou tiltés (b, c) de trois rubans gravés respectivement par de l'acide Chlorhydrique (a) et par la RIE (b et c).

La différence entre les profils de gravure des images (b) et (c) de la figure II-18 provient d'une différence d'équipement de gravure. Ceci démontre qu'une optimisation est nécessaire pour la RIE afin d'obtenir des profils de gravure droits. Les trois rubans sont recouverts par du Nitrure de Silicium ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ) d'environ 200-250 nm d'épaisseur afin de les protéger lors de la gravure.

Même si la technique « Deep-Ridge » permet de contrôler – à la précision de la gravure du ruban, du clivage et de l'épitaxie – les dimensions de la région intrinsèque du modulateur, elle présente cependant certaines difficultés technologiques importantes. En effet, si on observe le schéma d'un modulateur « Deep-Ridge » sur la figure II-16-a, on voit que les flancs du ruban et de la région intrinsèque sont exposés à l'air. Or, cette région est constituée de matériaux quaternaires tels que  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_y\text{P}_{1-y}$  ou  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_y\text{As}_{1-y}$  qui s'oxydent rapidement à l'air. Cet oxyde natif, généralement très stable, est responsable de fuites sur les flancs de la couche active et diminue l'application du champ sur celle-ci. Il en résulte notamment des problèmes de fiabilité du composant. De ce fait, afin d'éviter de perdre les propriétés électroabsorbantes à 1.55  $\mu\text{m}$  du modulateur, les flancs du ruban doivent être protégés par une couche de passivation, tel qu'un diélectrique de type Nitrure de Silicium par exemple. Néanmoins, cette passivation est délicate car l'interface entre la partie à passiver et le  $\text{Si}_3\text{N}_4$  est source de fuites électriques non maîtrisées lors de la polarisation. Les facettes d'entrée et de sortie du guide après le clivage en barrettes des modulateurs doivent quant à elles être recouvertes par un dépôt anti-réfléchissant transparent dans la fenêtre 1.55  $\mu\text{m}$ . Cette dernière passivation a aussi pour effet d'éviter les résonances Fabry-Perot de la lumière, néfastes à la modulation d'amplitude.

La technique « Deep-Ridge » permet d'améliorer le taux d'extinction du fait du fort confinement optique du ruban, elle est cependant limitée par les interactions entre la lumière guidée dans le modulateur et les interfaces précédemment passivées. En effet, sur la figure II-18, on peut remarquer qu'en pratique les flancs du ruban modulateur sont rendus rugueux lors des gravures sèches. Ainsi, ajouté à la forte différence d'indice de réfraction entre le Nitrure de Silicium ( $n_{\text{Si}_3\text{N}_4} \# 1.8-2$ ) et la région électroabsorbante ( $n_{\text{mod}} \# 3.3$ ), on observe une quantité non négligeable de lumière guidée qui interagit avec ces interfaces passivées. Cette interaction non contrôlée peut aussi bien engendrer des pertes optiques par interférométrie destructive avec la lumière couplée qu'au contraire aider à la modulation.

D'autre part, même si la fonction de guidage monomode est assez bien obtenue avec la technique « Deep-Ridge », la taille du mode optique guidé dans le modulateur est très petite en comparaison de celle du mode de la fibre à coupler. Ceci est dû aux contraintes sur les dimensions de la région intrinsèque (donc du guide) imposées par



la capacité de la diode  $p-i-n$  du modulateur pour atteindre des fréquences supérieures à 40 GHz (cf. paragraphe II.1.2).

De plus, dans la configuration « Deep-Ridge », le diamètre du mode guidé dans le modulateur ne peut dépasser la largeur  $W$  du ruban. Etant donné qu'une partie de la lumière se propage aussi dans la région du substrat proche du ruban, le mode optique propagé dans le modulateur prend une forme de « poire » inadaptée à l'entrée ronde du mode de la fibre couplée.

Basé sur des travaux internes au laboratoire, nous avons aussi observé que la forme en ruban libre des modulateurs « Deep-Ridge » est pénalisante car elle ne permet pas une bonne dissipation de la chaleur. Elle ne permet pas non plus de supporter de forts photo-courants du fait du manque de volume thermoconducteur autour de la région modulante et cela peut réduire la durée de vie de tels modulateurs. D'autre part, les modulateurs « Deep-Ridge » résistent mal au clivage en barrette. Les rubans sont très fins et cassent lors du passage du diamant ou laissent des facettes clivées non utilisables.

### **II.1.3.2 La technique « Shallow-Ridge »**

Dans le cas des modulateurs « Shallow-Ridge », il n'est pas possible de contrôler directement les trois dimensions de la région électroabsorbante. Son épaisseur et sa longueur sont obtenues respectivement par l'épitaixie et le clivage. Cependant, sa largeur est définie par le mode optique et la répartition des porteurs, lors de l'application du champ électrique sur l'électrode de largeur  $R$  (cf. fig. II-16-b).

La différence de potentiel à appliquer pour rendre le modulateur opaque doit permettre de polariser une zone exactement égale à la zone de passage de la lumière. Or dans le cas d'un modulateur « Shallow-Ridge », la région électroabsorbante n'est limitée que dans deux dimensions : l'épaisseur ( $t_i$ ) et la longueur ( $L$ ). Ainsi, lors de son entrée dans le modulateur, le faisceau lumineux s'évase créant des pertes optiques qui s'ajoutent aux pertes de transmission. Le taux d'extinction est donc plus faible pour le modulateur « Shallow-Ridge » par rapport au « Deep-Ridge » à tension de commande identique du fait que la répartition du champ électrique est inhomogène en comparaison du « Deep-Ridge » (où il est parfaitement défini dans le volume de la couche active). En d'autres termes, la tension de commande est plus forte pour obtenir le même taux d'extinction.

La forme du mode optique propagé dans le modulateur est néanmoins plus ronde que dans le « Deep-Ridge » car la lumière n'est pas confinée dans le seul volume du ruban. De plus, du fait que la modulation d'amplitude est réalisée dans un volume beaucoup plus important que dans le « Deep-Ridge », la dissipation thermique des

modulateurs « Shallow-Ridge » est meilleure que celle des modulateurs « Deep-Ridge ».

La technique « Shallow-Ridge » apparaît aussi plus séduisante que la technique « Deep-Ridge » pour d'autres raisons, telle que la robustesse des composants, dont le clivage est plus aisé. Il n'y a pas de problème de passivation des flancs de la région électroabsorbante. Il faut seulement effectué le recouvrement des faces d'entrée et de sortie par un anti-rélecteur. Enfin, même si le confinement optique du guide est moins fort que dans le « Deep-Ridge », la maturité de l'épitaxie pour la réalisation de régions électroabsorbantes à base de multi-puits quantiques a permis la réalisation de nombreux démonstrateurs à 40 GBit/s [II.15].

### **II.1.3.3 La technique « Semi-Insulating Buried Heterostructure »**

La technique « Semi-Insulating Buried Heterostructure » (SIBH) (cf. fig. II-16-c) est apparue il y a une quinzaine d'années environ [II.6 et II.16-27]. Elle consiste à enterrer le ruban par de l'InP semi-isolant lors d'une étape de reprise d'épitaxie. Cette technique succède à deux autres techniques de recouvrement. L'une dite BRS (Buried Ridge Structure) basée sur l'isolation électrique de la région active par implantation ionique  $H^+$  (cf. fig. II-19-a). Et l'autre dite pnBH (cf. fig. II-19-b) du fait de l'empilement de couches dopées  $n$  et  $p$  pour le blocage du courant de part et d'autre de la couche active (pn : couches d'isolation et BH : Buried Heterostructure).

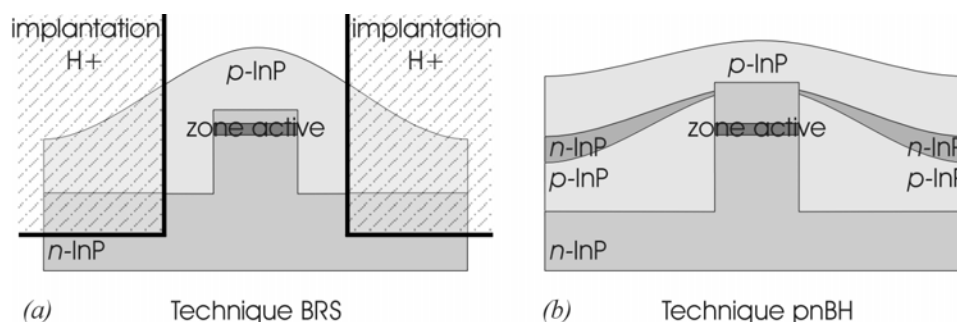


Fig. II-19 : Schémas de principe des techniques BRS (a) et pnBH (b).

Les techniques BRS et pnBH possèdent plus ou moins les mêmes propriétés que la technique SIBH, mais avec une forte limitation en bande passante provenant de la jonction  $\text{InP} : n / \text{InP} : p$  autour de la couche active (présente dans BRS et pnBH). La réduction du produit  $RC$  pour l'augmentation du débit a donc été réalisée grâce à la technique SIBH. En effet, celle-ci semble être la technique la plus adaptée car elle combine certains avantages des techniques précédentes.

Comme dans le « Deep-Ridge », dans le SIBH, on contrôle le guidage monomode de la lumière par le contrôle direct de toutes les dimensions de la région électroabsorbante. Mais, à l'instar de la technique Shallow-Ridge, on n'observe pas de réflexions parasites sur les interfaces rugueuses du ruban entre région intrinsèque et Nitrure de Silicium de passivation. Ceci est dû au fait que la région intrinsèque ( $n_{\text{mod}} \# 3.3$ ) est entourée par le matériau de confinement en InP semi-isolant ( $n_{\text{InP\_SI}} \# 3.2$ ), comme présenté sur la figure II-16-c.

Ce même confinement confère à la technique SIBH un mode optique couplé dans le modulateur très rond et peu confiné. La lumière transmise ne se réfléchit fortement sur aucune interface transversale à la direction de propagation. Elle peut donc circuler dans les régions avoisinant la région intrinsèque. Les pertes de couplage sont donc plus faibles. Et contrairement à la technique « Deep-Ridge », il est surtout possible d'incorporer des adaptateurs de mode optique à chaque extrémité du modulateur ou encore d'intégrer le modulateur avec un laser ou même une combinaison des deux (Laser-Modulateur intégré avec adaptateurs de mode).

Le confinement en InP semi-isolant améliore aussi la dissipation thermique par rapport aux autres techniques. En effet, il y a plus de volume semi-conducteur pour éliminer la chaleur ce qui permet d'accroître la puissance optique que peut supporter le modulateur. La forme plus massive du modulateur SIBH attribue une grande robustesse aux composants, dont les puces sont moins cassantes et plus faciles à cliver. La technologie enterrée permet aussi la réalisation de rubans très fins ( $< 1 \mu\text{m}$ ) sans problème de dégradation du ruban contrairement au « Deep-Ridge ». Ceci est un avantage indéniable quand il s'agit de déconfiner le mode optique et de l'adapter avec celui de la fibre. Le matériau électroabsorbant est aussi mieux exploité que dans le « Shallow-Ridge » car le champ électrique est appliqué de façon plus homogène sur la couche active.

Afin d'avoir une vision générale des différentes techniques de réalisation des MEA, nous avons regroupé les avantages et inconvénients de chacune d'entre elles dans le tableau II-20.

La supériorité des modulateurs SIBH semble ainsi être démontrée [II.28 à II.32]. Cependant la réalisation de modulateurs SIBH nécessite la maîtrise de deux facteurs. Le premier est la réalisation de la couche d'enterrement planarisée autour du ruban modulateur haut et fin. La réalisation de cette première spécification a été démontrée dans le chapitre I, où nous avons vu qu'on était capable de réaliser des couches épaisses planarisées qui seront donc utilisées pour réaliser des modulateurs SIBH sur substrat InP.

Tableau II-20 : Tableau récapitulatif des avantages et inconvénients des trois techniques de réalisation des modulateurs

	« Deep-Ridge »	« Shallow-Ridge »	SIBH
Guidage de l'onde	+	–	++
Taux d'extinction	++	–	++
Efficacité d'application du champ sur la couche active	++	–	++
Pertes d'insertion	–	–	–
Pertes de couplage	–	+	++
Recouvrement avec le mode de la fibre	--	+	++
$C_{p-i-n}$ / Bande passante	++	–	–
Tension de commande	++	–	++
Robustesse de la puce	--	+	++
Dissipation thermique	--	++	++

Le deuxième facteur est relatif au caractère semi-isolant du matériau de confinement InP autour du ruban modulateur.

## **II.2 L'InP : Fe par MOVPE assistée TBCl**

Pour réaliser des modulateurs SIBH, il faut que le confinement en InP autour des rubans soit semi-isolant. C'est donc dans les conditions de planarisation définies dans le chapitre I que nous allons traiter ce problème. En effet, seules ces conditions (avec ajout de TBCl au cours de l'épitaxie) permettent d'obtenir la surface finale planarisée après reprise et donc de pouvoir poursuivre la fabrication des composants (cf. chapitres I et IV). A notre disposition existent plusieurs techniques pour rendre l'InP semi-isolant. Cependant, on verra que seul l'ajout d'une impureté de transition au cours de l'épitaxie, telle que le Fer, nous conviendra. Le caractère semi-isolant de l'InP est mesuré grâce à la résistivité de la couche épitaxiée, en relation directe avec la concentration de l'impureté de transition ajoutée. On verra aussi qu'elle est l'influence de l'ajout de TBCl sur la résistivité de l'InP : Fe semi-isolant. Notons ici que cet aspect n'a à ce jour et à notre connaissance jamais été publié.

### **II.2.1 Croissance d'InP semi-isolant par MOVPE**

Il existe plusieurs solutions pour donner un caractère semi-isolant au Phosphore d'Indium, mais seul le dopage par une impureté de transition permet de le faire

pendant l'épitaxie. En effet, pour la réalisation de modulateurs enterrés, seul le confinement en InP doit être semi-isolant (cf. fig. II-16-c). La résistivité d'un matériau semi-conducteur s'écrit comme :

$$\rho = \frac{1}{n e \mu_n + p e \mu_p} \quad \text{Eq. II-11}$$

où  $n$  et  $p$  sont respectivement la densité d'électrons et de trous,  $\mu_n$  et  $\mu_p$  leurs mobilités et  $e$  la charge de l'électron. Il faut donc minimiser  $n$  et  $p$  pour augmenter la résistivité et ainsi piéger un certain nombre de porteurs par un centre profond, dont le niveau d'énergie est proche du niveau du milieu de la bande interdite de l'InP. En conséquence, si le matériau est résiduellement dopé par des donneurs (ce qui est le cas de l'InP), ce centre profond devra être un accepteur. Le dopant le plus couramment utilisé est le Fer, car cet atome peut s'incorporer en assez grande quantité et les couches ainsi réalisées possèdent de fortes résistivités ( $> 10^8 \Omega \cdot \text{cm}$ ). D'autres éléments [II.33], comme le Chrome [II.34], le Cobalt [II.35], le  $\text{CCl}_4$  [II.36], le Manganèse, le Titane ou encore le Ruthénium [II.37] ont été utilisés pour faire croître de l'InP semi-isolant par MOVPE. Les valeurs de résistivité ainsi obtenues sont généralement entre  $10^5 \Omega \cdot \text{cm}$  et  $10^9 \Omega \cdot \text{cm}$ . Mais à part le Ruthénium, aucun composant viable de type SIBH n'a pu être réalisé avec les autres dopants proposés. Le Ruthénium semble donc être un concurrent de choix pour le Fer dans l'obtention d'InP semi-isolant [II.38-42]. Cependant il n'a pas été choisi ici du fait de la disponibilité du dopant Fer dans les différents équipements de l'étude (rappelons que cette recherche a été menée dans deux laboratoires différents) et d'autre part pour la maturité du dopage Fer. En effet, aujourd'hui le dopage Fer dans l'InP épitaxié par MOVPE a largement été étudié. Ceci nous a permis de mieux anticiper les dérives du comportement semi-isolant avec l'ajout de TBCl. Ce passage délicat s'est cependant fait via quelques optimisations du procédé de reprise comme on le verra dans la suite.

Dans notre laboratoire, le dopage Fer dans l'InP épitaxié par MOVPE a été réalisé en utilisant une source de Ferrocène ( $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ ). Cet organométallique solide à température ambiante possède une faible tension de vapeur ( $4.7 \cdot 10^{-4}$  Torr à  $0^\circ\text{C}$  [II.6]). Il est stable environ jusqu'à  $450^\circ\text{C}$  ce qui rend son utilisation aisée. La molécule est donc transportée intacte jusqu'à son lieu de décomposition, i.e. au-dessus du substrat. De plus le Ferrocène présente une faible toxicité [II.43].

## **II.2.2 Caractérisation de l'InP : Fe**

Réaliser des modulateurs SIBH sur substrat InP isolés latéralement par de l'InP : Fe requiert :

- ❖ Une résistivité de la couche de confinement semi-isolante la plus élevée possible. Ceci, afin que le champ électrique s'applique bien sur la couche active lors de la polarisation du modulateur et qu'il n'y ait pas de fuites électriques à travers le confinement InP : Fe. En comparaison des  $10^8 \Omega \cdot \text{cm}$  de l'InP : Fe, la résistivité de la zone active est plutôt dans la gamme de la  $10^{\text{aine}}$  de  $\Omega \cdot \text{cm}$ . Les résistivités d'accès des zones  $n$  et  $p$  sont ici négligées.
- ❖ Que la hauteur du ruban soit suffisamment grande pour que la capacité parasite liée à la couche d'InP : Fe de part et d'autre de la couche active ne soit pas pénalisante pour la bande passante du composant. En effet, si on considère un modulateur de  $20 \mu\text{m} \times 100 \mu\text{m}$  dont la largeur du ruban est de  $2 \mu\text{m}$ , alors la capacité du modulateur  $C_{p-i-n}$  pour avoir 40 GHz de bande passante par exemple doit être inférieure à 0,12 pF (cf. Eq. II-5, avec  $R = 50 \Omega$  et  $r_s = 20 \Omega$ ). En pratique, pour un modulateur SIBH, celle-ci regroupe la capacité du plot de contact (cf. fig. II-17), de la région active et celle du confinement InP : Fe. Dans notre technologie, le plot a une capacité d'environ 40 fF et la région active également, cela nous donne seulement 40 fF de marge pour l'InP : Fe. Pour ces dimensions de modulateur, à partir de  $5 \mu\text{m}$  d'épaisseur de confinement InP : Fe, on obtient selon Eq. II-6 une capacité associée inférieure à 4 fF et la bande passante peut passer 40 GHz.

Dans le chapitre I, on a déjà optimisé les conditions d'épitaxie pour obtenir des morphologies planarisées sur des rubans épais de  $5 \mu\text{m}$ . Maintenant on va caractériser et optimiser le dopage Fer pour que ces couches d'InP : Fe soient fortement résistives.

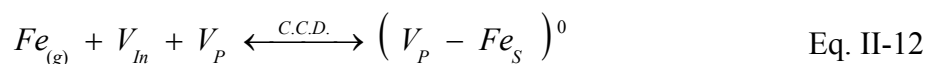
Le Fer s'incorpore dans l'InP en prenant la place de l'Indium. Cependant, cette incorporation diffère selon que la croissance est faite à pression atmosphérique ou à basse pression (inférieure à 100 mbar). En effet, dans le cas d'une épitaxie à basse pression le Fer forme un complexe avec une lacune de Phosphore alors qu'à pression atmosphérique il nécessite deux lacunes pour s'incorporer [II.44]. Ces observations empiriques ont été démontrées en utilisant des équations d'équilibre à la surface de croissance mettant en jeu une ou deux lacunes de Phosphore afin de trouver une loi corrélant l'expérience.

Pour modéliser l'incorporation du Fer, on considère les deux hypothèses suivantes :

- ❖ Le semi-conducteur massif est à l'équilibre thermodynamique, ce qui permettra d'écrire une équation entre les lacunes d'Indium et de Phosphore (Eq. II-14).

- ❖ La décomposition des précurseurs de croissance n'est pas instantanée, et dépend donc des concentrations de chacun des précurseurs dans le réacteur d'épitaixie.

Suivant ces hypothèses, un modèle d'incorporation du Fer dans l'InP à basse pression serait basé sur la relation :



où,  $Fe_{(g)}$  représente le Fer à l'état gazeux,  $Fe_S$  le Fer incorporé dans le semi-conducteur et  $V_{In}$  et  $V_P$  respectivement les lacunes d'Indium et de Phosphore. *C.C.D.* signifie que cet équilibre est énoncé pour des *Conditions de Croissance Données*, en terme de température de croissance, de pression totale dans le réacteur d'épitaixie, mais aussi de pressions partielles des différents précurseurs de croissance (Ferrocène, Tri-méthyle Indium, Phosphine et gaz vecteur : Hydrogène). En utilisant la loi d'action de masse, cet équilibre donne l'équation suivante :

$$[Fe]_{total} = K_1 [Fe_g] [V_{In}] [V_P] \quad \text{Eq. II-13}$$

Or suivant la première hypothèse, il existe un équilibre permanent au sein du Phosphure d'Indium entre les concentrations de lacunes d'Indium  $[V_{In}]$  et de Phosphore  $[V_P]$  [II.6], de telle sorte que :

$$[V_{In}] [V_P] = K_V (T) \quad \text{Eq. II-14}$$

Où  $K_V (T)$  représente la constante d'équilibre de formation de lacunes (dépendant uniquement de la température). Si on injecte cette équation dans l'équation II-15, alors on obtient une dépendance de la concentration de Fer incorporée dans le Phosphure d'Indium en fonction de la concentration dans la phase gazeuse selon la relation :

$$[Fe]_{total} = K_2 [Fe_g] \quad \text{Eq. II-15}$$

Si on considère le taux de décomposition  $\alpha$  du Ferrocène dans le réacteur, alors on peut directement relier la concentration de Fer dans l'InP à la concentration de Ferrocène dans le réacteur tel que :

$$[Fe]_{total} = \alpha K_2 [Fe(C_5H_5)_2] \quad \text{Eq. II-16}$$

On remarque au final que la concentration de Fer incorporé dans l'InP ne dépend que de la concentration gazeuse de Ferrocène dans l'atmosphère de croissance, au taux de décomposition  $\alpha$  près.

On devrait donc observer une variation linéaire de la concentration de Fer dans l'InP avec l'augmentation de la pression partielle de Ferrocène dans le réacteur. Pour cela, nous avons réalisé des mesures de concentrations atomiques d'impuretés dans l'InP par SIMS (Secondary Ion Mass Spectrometry) pour différentes conditions de croissance. Le graphique de la figure II-21 montre effectivement une évolution linéaire sur plus d'un ordre de grandeur de la concentration de Fer dans l'InP pour des croissances réalisées à 100 mbar et à deux températures différentes (635°C et 670°C), tout étant égal par ailleurs. De plus, la concentration incorporée de Fer est augmentée de plus d'un facteur 2 par augmentation de la température de croissance de 35°C, ce qui est en accord avec une plus forte efficacité de décomposition du Ferrocène.

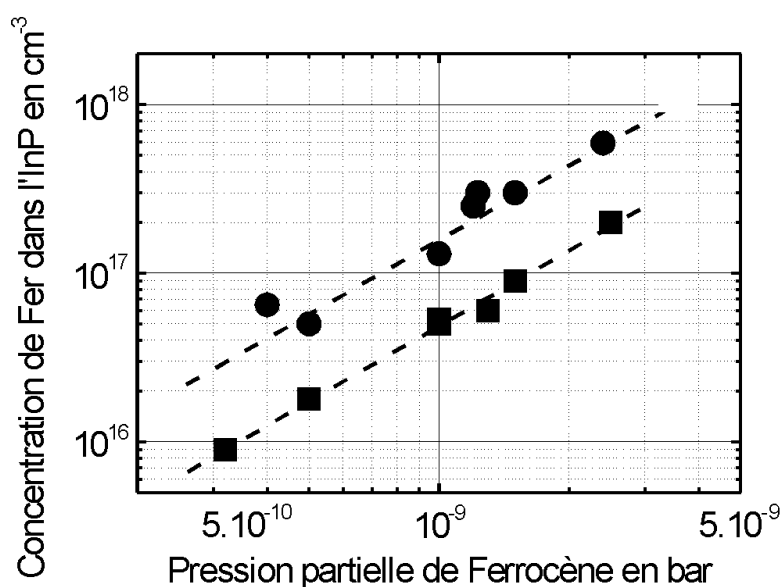


Fig. II-21 : Evolution de l'incorporation du Fer mesurée par SIMS en fonction de la pression partielle de Ferrocène dans le réacteur pour deux températures de croissance différentes : 635°C (■) et 670°C (●), à pression constante de 100 mbar. On remarque que cette dépendance est linéaire.



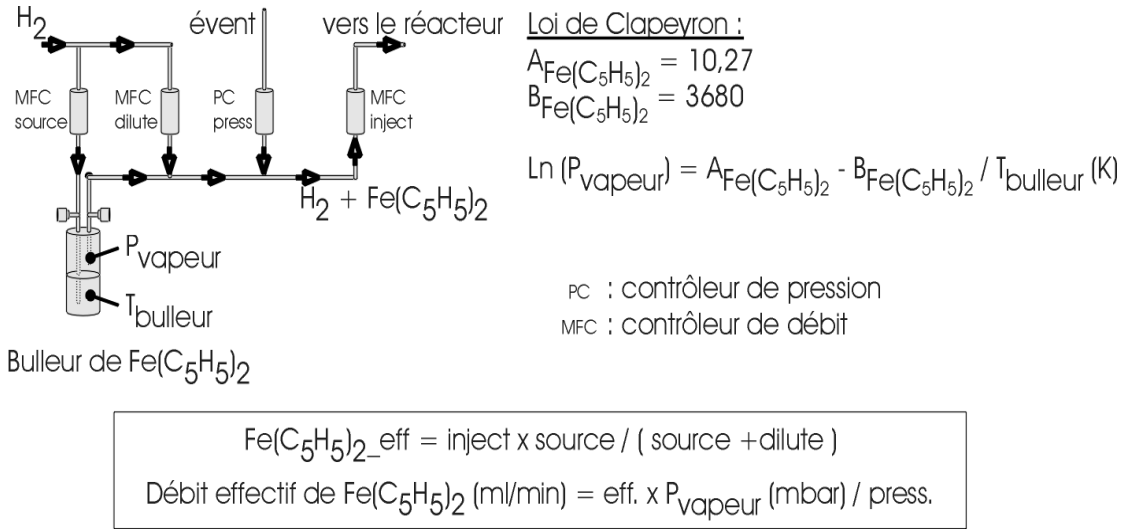


Fig. II-22 : Schéma d'une ligne de dopage de Ferrocène sur un réacteur MOVPE

La loi de Clapeyron nous permet de calculer la pression de vapeur de Ferrocène dans le bulleur qui est régulé à une température inférieure à celle de la pièce. Le bulleur de Ferrocène est maintenu à une pression supérieure à celle du réacteur pour assurer la régulation du débit effectif de dopant (cf. fig. II-22). A partir de ces données, on peut donc calculer la pression partielle de Ferrocène dans le réacteur :

$$P_{\text{partielle Fe(Cp)}_2} = \text{Fe(Cp)}_2\text{-eff} \cdot \frac{P_{\text{totale réacteur}}}{Q_{\text{totaux entrant}}} \cdot \frac{P_{\text{vapeur Fe(Cp)}_2}}{P_{\text{bulleur Fe(Cp)}_2}} \quad \text{Eq. II-17}$$

où la pression totale du réacteur varie selon les épitaxies, le flux total des gaz entrant  $Q_{\text{totaux entrant}}$  est toujours constant égal à 7 l/min. A partir de ces données on a étudié l'évolution de la résistivité de l'InP : Fe pour différentes conditions de croissance. Pour cela, un test spécifique à cette mesure a été mis en place. Celui-ci consiste à épitaxier sur un substrat d'InP-*n* (InP : Si) une couche d'InP : Fe de 3  $\mu\text{m}$  d'épaisseur dans les conditions désirées et recouverte par une couche de contact dopée *n* (en InP : Si par exemple). Après dépôt de contact ohmique (Ti/Pt/Au) en face avant de la structure épitaxiée et en face arrière du substrat, des piliers circulaires sont gravés par RIE jusque dans le substrat (cf. fig. II-23).

L'échantillon est ensuite recuit à 400°C pendant quelques secondes afin d'éliminer les défauts de surface sur les colonnes créés par la gravure RIE. Ces défauts sont généralement très remarquables, car la résistivité obtenue chute de plusieurs ordres de grandeur, du fait fuites de surface.

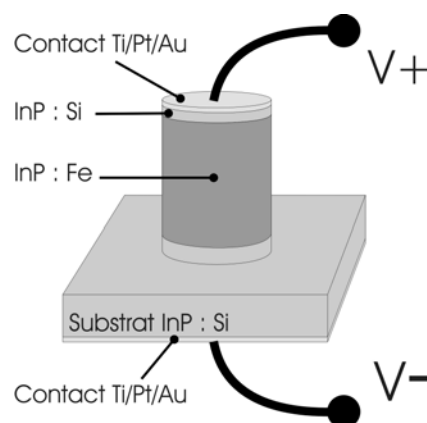


Fig. II-23 : Représentation d'une structure de test pour la mesure de la résistivité de l'InP : Fe. Le substrat est dopé à environ  $2 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  et la couche de contact InP : Si à  $5 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ .

Pour des conditions de croissance données, on a fait varier la pression partielle de Ferrocène dans le réacteur et on a mesuré l'évolution de la résistivité de l'InP : Fe. Comme le montre le graphique de la figure II-24, elle varie linéairement avec la pression partielle de Ferrocène pour une gamme de pression partielle équivalent à des concentrations de Fer jusqu'à  $1 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ .

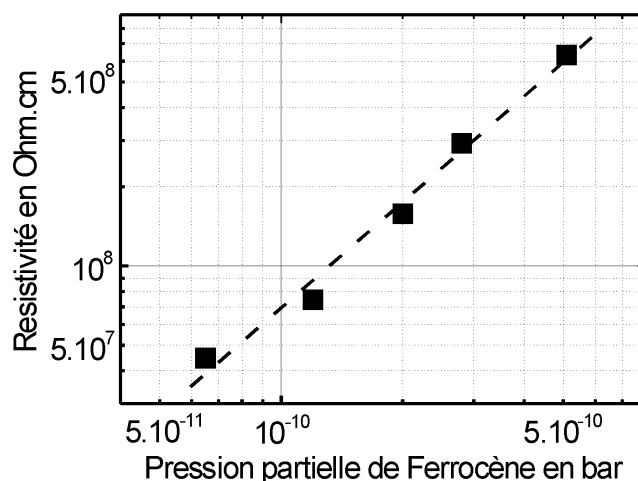


Fig. II-24 : Evolution de la résistivité de l'InP : Fe mesurée par  $I(V)$  en fonction de la pression partielle de Ferrocène dans le réacteur dans le cas d'une couche d'InP : Fe épitaxiée à  $670^\circ\text{C} - 20 \text{ mbar}$ . La dépendance est linéaire sur un dopage allant de  $2 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$  à  $1 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ .

Toutefois, l'incorporation du Fer dans l'InP est un phénomène qui présente deux limites lorsque l'on cherche à atteindre la résistivité la plus forte pour des conditions de croissance données. La première est une limite d'incorporation : le Fer ne peut s'incorporer dans l'InP que jusqu'à une certaine concentration au-delà de laquelle la résistivité de l'InP : Fe diminue [II.44] et des précipités de Fer se forment dans le matériau InP. La deuxième limite est une limite de diffusion : au-delà d'une certaine concentration on observe une augmentation drastique de la diffusion de Fer dans les couches avoisinant la zone dopée, notamment la région active du modulateur dans le cadre d'un confinement SIBH.

Ces limites dépendent de la pression totale dans le réacteur, de la température et des pressions partielles des précurseurs. Dans la littérature, elles sont par exemple fixées à  $5 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  pour l'incorporation du Fer dans l'InP et à  $2 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  pour la diffusion du Fer dans les couches adjacentes pour de l'InP : Fe épitaxié par MOPVE à  $635^\circ\text{C}$  à basse pression (inférieure à 100 mbar) [II.45].

D'après la littérature, on sait aussi que la résistivité maximale de l'InP : Fe est de l'ordre de quelques  $10^8 \Omega \cdot \text{cm}$ , ce qui correspond à nos mesures. Sur la figure II-24, on remarque que la pression partielle de Ferrocène nécessaire pour obtenir de telles valeurs est d'au moins  $2 \cdot 10^{-10} \text{ bar}$  pour une croissance basse pression à  $670^\circ\text{C}$ . Ceci correspond d'après le graphique de la figure II-21 à un dopage d'au moins  $2 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ .

L'obtention de fortes résistivités nécessite de compenser le niveau de dopage résiduel dans l'InP non intentionnellement dopé (de type  $n$  dans l'InP) et de doper suffisamment pour atteindre  $10^8 \Omega \cdot \text{cm}$ , néanmoins sans dépasser ni la limite d'incorporation, ni la limite de diffusion [II.46, II.47]. Pour cela nous avons fait des mesures Hall de dopage résiduel sur des couches d'InP : *nid* épitaxiées à basse pression et à différentes températures afin de déterminer le dopage Fer nécessaire.

*Tableau II-25 : Mesures de dopage résiduel par effet Hall sur des couches d'InP : *nid* de  $3 \mu\text{m}$  d'épaisseur épitaxiées sur substrat InP semi-isolant dans différentes conditions de croissance.*

Pression (mbar)	Température	Dopage résiduel à 300 K ( $\text{cm}^{-3}$ )	Mobilité à 300 K ( $\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ )
100	$635^\circ\text{C}$	$1.1 \cdot 10^{15}$	3236
100	$670^\circ\text{C}$	$1.6 \cdot 10^{15}$	2995
100	$700^\circ\text{C}$	$1.7 \cdot 10^{15}$	2849
En comparaison, les valeurs obtenues à OPTO+ sont un peu meilleures			
100	$700^\circ\text{C}$	$\sim 3 \cdot 10^{14}$	$\sim 4000$

A partir du tableau II-25, on constate que le niveau de dopage résiduel de l'InP : nid est de type  $n$  et l'ordre de l'ordre de  $10^{15} \text{ cm}^{-3}$  à température ambiante. L'InP possède une énergie de bande interdite de 1.34 eV. Le Fer, en s'incorporant dans l'InP, prend la place d'un atome d'Indium. Il forme un niveau profond  $\text{Fe}^{2+}$  proche du milieu du gap et en dessous de la bande de conduction à  $E_c - 0,65 \text{ eV}$  [II.48 à II.54], en acceptant un électron tel que :



L'obtention du caractère semi-isolant de l'InP est donc possible car les électrons résiduels vont ioniser ces centres profonds d'énergie plus basse que la bande de conduction. En conséquence, le Fer dépeuple le Phosphore d'Indium de ces porteurs résiduels (électrons) dans la bande de conduction et le rend semi-isolant. Cependant, si le dopage Fer est supérieur en quantité au dopage résiduel de l'InP, alors il existera une proportion de dopant ionisé ( $\text{Fe}^{2+}$ ) et non-ionisé ( $\text{Fe}^{3+}$ ), telle que la concentration de dopant ionisé [ $\text{Fe}^{2+}$ ] soit environ égale au dopage résiduel de l'InP : nid [II.45 et II.55-56]. L'augmentation de la résistivité de l'InP est donc dépendante de la concentration des ions  $\text{Fe}^{3+}$  encore libres.

En comparaison des autres dopants cités plus haut, le Fer possède le niveau d'ionisation le plus proche de celui du niveau de Fermi (cf. fig. II-26). Cependant, il n'a pas la même capacité pour bloquer les trous et les électrons. En effet, c'est la concentration de  $\text{Fe}^{2+}$  qui est responsable du piégeage des trous et ne peut pas dépasser celle du dopage résiduel de l'InP.

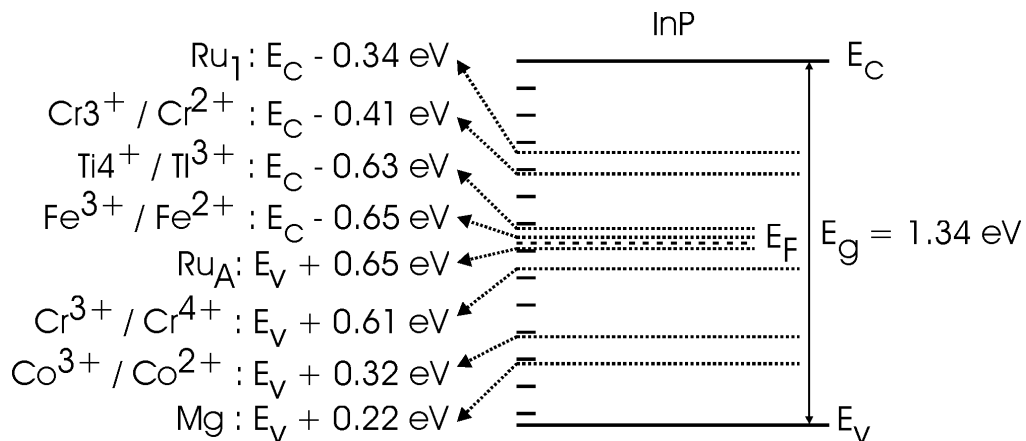


Fig. II-26 : Position des niveaux d'énergie dans la bande interdite du Phosphore d'Indium de quelques dopants utilisés pour rendre l'InP semi-isolant.

Ainsi, pour atteindre de fortes résistivités, il faudrait donc doper avec au moins quelques  $10^{15} \text{ cm}^{-3}$  de Fer pour compenser les porteurs résiduels si on suppose une activité électrique du Fer de 100%. Dans notre cas, pour atteindre des résistivités dans la gamme des  $10^8 \Omega.\text{cm}$ , il faut doper dans une gamme de concentrations de Fer de  $10^{16} \text{ cm}^{-3}$  jusqu'à  $1 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  ce qui suppose que le Fer n'est pas actif à 100%. A partir des échantillons obtenus, nous avons réalisé des structures de test comme décrit précédemment pour les mesurer en résistivité (cf. tableau II-27).

*Tableau II-27 : Mesures de résistivité de couches d'InP : Fe de  $3 \mu\text{m}$  d'épaisseur épitaxiées sur substrat InP : Si dans différentes conditions de croissance et pour différentes concentrations de Fer mesurées par SIMS.*

Pression (mbar)	Température	Dopage mesuré par SIMS ( $\text{cm}^{-3}$ )	Résistivité ( $\Omega.\text{cm}$ )
100	635°C	$5.3 \cdot 10^{16}$	$1.9 \cdot 10^8$
100	670°C	$1.1 \cdot 10^{17}$	$3 \cdot 10^8$
100	700°C	$8.8 \cdot 10^{16}$	$3.4 \cdot 10^8$

Les résultats de mesure présentés dans le tableau II-27 montrent qu'on est capable d'épitaxier des couches d'InP : Fe avec des résistivités dans la gamme des  $10^8 \Omega.\text{cm}$  pour un certain nombre de conditions de croissance, notamment 700°C – 100 mbar. Cependant, on s'aperçoit que le Fer n'a pas un taux d'activité de 100%, étant donné les dopages et les résistivités mesurées. Nous n'avons néanmoins pas mesuré le taux d'activité du Fer par une expérience en codopage avec du Silicium, donc il nous est difficile d'en donner une valeur. Rappelons que ces résultats ont été obtenus par épitaxie MOVPE classique sans addition de TBCl qui sera nécessaire à l'obtention de la planarisation.

### **II.2.3 Optimisation du caractère semi-isolant de l'InP : Fe avec TBCl**

Dans le chapitre I, on a vu que la planarisation de la couche InP : Fe autour des rubans modulateurs était possible en ajoutant du Tertio-Butyle de Chlore et en optimisant les conditions de croissance à : 700°C – 100 mbar avec 10% de TBCl en fraction molaire par rapport au TMin. Nous allons maintenant suivre l'évolution du caractère semi-isolant de l'InP : Fe épitaxié dans ces conditions.

Pour observer l'évolution de l'incorporation de Fer dans l'InP avec l'ajout de TBCl au cours de la croissance, nous avons épitaxié une structure spécifique constituée d'un empilement de couches alternées dopées et non dopées d'épaisseurs variables :

Couche	Epaisseur (nm)
InP : nid	200
InP : Fe	15
InP : nid	15
InP : Fe	25
InP : nid	25
InP : Fe	50
InP : nid	50
InP : Fe	100
InP : nid	100
InP : Fe	200
InP : nid	200
InP : Fe	400
InP : nid	400
InP : Sn	Substrat

Cette expérience a été réalisée pour trois jeux de conditions de croissance avec et sans ajout de TBCl :

- ❖ à  $T_c = 635^\circ\text{C}$ ,  $P_{\text{tot}} = 100$  mbar sous 200 cc/min de  $\text{PH}_3$  avec une pression partielle de Ferrocène de  $p_{\text{Fe}(\text{Cp})_2} = 1 \cdot 10^{-9}$  bar.
- ❖ à  $T_c = 670^\circ\text{C}$ ,  $P_{\text{tot}} = 100$  mbar sous 200 cc/min de  $\text{PH}_3$  avec une pression partielle de Ferrocène de  $p_{\text{Fe}(\text{Cp})_2} = 5 \cdot 10^{-10}$  bar.
- ❖ à  $T_c = 670^\circ\text{C}$ ,  $P_{\text{tot}} = 100$  mbar sous 200 cc/min de  $\text{PH}_3$  avec une pression partielle de Ferrocène de  $p_{\text{Fe}(\text{Cp})_2} = 1 \cdot 10^{-9}$  bar.

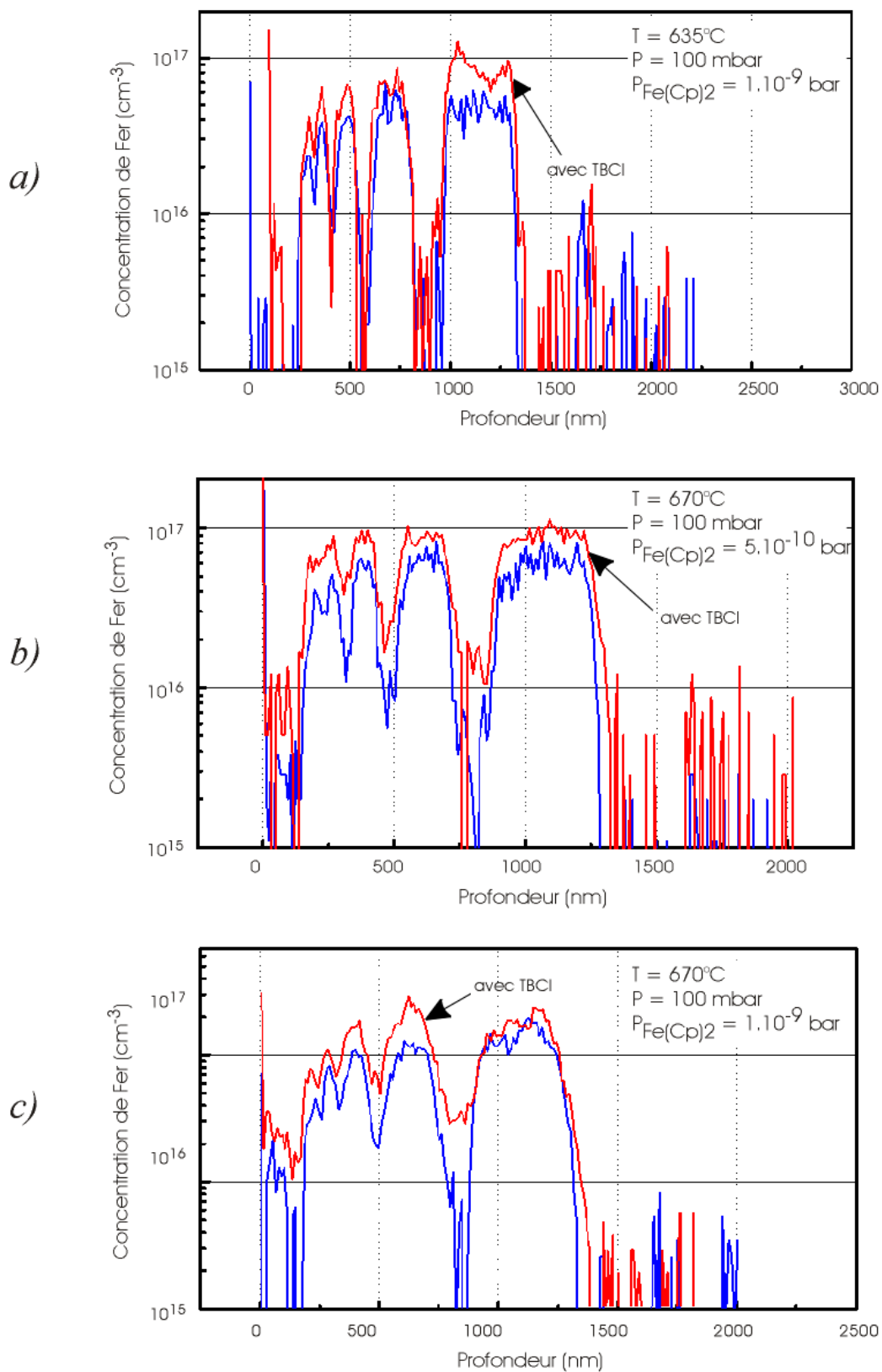


Fig. II-28 : Evolution de la concentration de Fer dans l'InP mesurée par SIMS avec et sans ajout de TBCI pour différentes conditions de croissance.

La figure II-28 suivante montre différents profils SIMS de l'évolution de la concentration de Fer avec et sans ajout de TBCl pour les conditions précédemment citées. Il apparaît que l'incorporation de Fer augmente avec l'ajout de TBCl, quelles que soient les conditions de croissance. Toutefois, il faut rappeler que l'ajout de TBCl au cours de l'épitaxie diminue aussi la vitesse de croissance.

Ainsi, pour discerner l'origine de l'augmentation de l'incorporation de Fer avec l'ajout de TBCl, nous avons réalisé des échantillons à vitesse de croissance réduite, mais égale à la vitesse obtenue en ajoutant du TBCl. Ensuite nous avons mesuré la concentration du Fer par SIMS pour différentes conditions de croissance.

*Tableau II-29 : Mesures de l'incorporation de Fer mesurée par SIMS dans l'InP épitaxié pour différentes conditions de croissance et avec ou sans TBCl.*

Temp.	Pression (mbar)	TBC/TMIn	Dopage Fer (cm <sup>-3</sup> )	Vitesse de croissance (μm/h)
635°C	100	0%	$5.3 \cdot 10^{16}$	3
635°C	100	10%	$1.1 \cdot 10^{17}$	2.4
670°C	100	0%	$5 \cdot 10^{16}$	3
670°C	100	10%	$1.8 \cdot 10^{17}$	2.3
670°C	100	0%	$1.1 \cdot 10^{17}$	2.3
670°C	20	0%	$4.8 \cdot 10^{16}$	3
670°C	20	10%	$1 \cdot 10^{17}$	2.2
700°C	100	0%	$8.8 \cdot 10^{16}$	2.9
700°C	100	10%	$1 \cdot 10^{17}$	2.6

Les résultats de mesure présentés dans le tableau II-29 montre que c'est la réduction de la vitesse de croissance induite par la présence de TBCl dans l'atmosphère de croissance qui est responsable de l'augmentation de l'incorporation de Fer. En effet, pour des croissances réalisées à 670°C – 100 mbar, on observe une augmentation de l'incorporation Fer lorsque que seule la vitesse de croissance diminue (i.e. sans ajout de TBCl). Pour les autres conditions de croissance, la vitesse est réduite du fait de la présence de TBCl.

Cette observation est en accord avec la théorie en considérant le modèle d'incorporation de Fer avec une lacune de Phosphore. En effet, si on assume d'une part que le TBCl est entièrement dissocié dans le réacteur de croissance du fait des températures et pressions mises en jeu, et si on assume d'autre part qu'il réagit



complètement avec les atomes d'Indium présents pour former des complexes  $\text{InCl}_x$  très volatiles, alors la seule influence du TBCl sur la composition de l'atmosphère de croissance est en fait une diminution de la concentration d'Indium à la surface de croissance. Effectivement, les complexes  $\text{InCl}_x$  se forment dans la phase gazeuse au-dessus du substrat mais n'atteignent pas la surface et sont rapidement évacués du fait de leur forte volatilité. On a donc une diminution de la concentration atomique d'Indium sur la surface en croissance si l'on considère l'équilibre de formation de l'InP :



Et d'après la loi d'action de masse :

$$[\text{V}_{\text{In}}] = K_{\text{In}}(T) [\text{In}_{\text{g}}]^{-1} \quad \text{Eq. II-20}$$

Or, la vitesse de croissance en MOVPE est contrôlée par les éléments III. Donc une diminution de la concentration en Indium sur la surface de croissance entraîne une réduction de la vitesse de croissance. D'autre part, c'est l'augmentation de la concentration en lacunes d'Indium sur la surface de croissance engendrée par la diminution de la concentration d'Indium atomique qui est responsable de l'augmentation de l'incorporation Fer suivant l'équation Eq. II-12. L'équilibre de l'équation II-12 est déplacé vers la droite, soit vers la création de complexes  $(\text{V}_P - \text{Fe})$ .

Avec cette augmentation de la concentration de Fer dans l'InP par réduction de la vitesse de croissance due à l'ajout de TBCl, il faut prendre en compte les deux limites d'incorporation et de diffusion.

En observant la figure II-28 (c), on remarque que pour  $670^\circ\text{C} - 100 \text{ mbar}$  avec un dopage initial (sans TBCl) de  $1 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ , on dépasse la limite de diffusion en ajoutant du TBCl. Effectivement, sur le profil avec TBCl, les profils de concentration Fer deviennent moins abrupts et le niveau de Fer dans les couches non dopées augmente. Ceci, contrairement au deux autres graphiques de cette même figure. Pour cette température, la limite de diffusion est donc de l'ordre de  $2 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ , ce qui est en accord avec la littérature [II.45].

La limite de solubilité est d'après la littérature plus faible que le seuil de diffusion et donc plus gênant pour la croissance. Selon [II.45] elle est de  $5 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$  en croissance à  $630^\circ\text{C}$  et à basse pression. Afin de vérifier cette limite, on a réalisé des

échantillons épitaxiés dans différentes conditions et nous avons mesuré leurs résistivités par la méthode précédemment décrite. Le tableau II-30 suivant présente l'évolution de la résistivité en fonction de l'addition de TBCl pour différentes conditions de croissance :

*Tableau II-30 : Mesures de résistivité de couches d'InP : Fe de 3  $\mu\text{m}$  d'épaisseur épitaxiées sur substrat InP : Si avec ajout de TBCl pour différentes conditions de croissance.*

Temp.	Pression (mbar)	Dopage Fer ( $\text{cm}^{-3}$ )	Résistivité ( $\Omega\cdot\text{cm}$ )	TBC/TMIn
700°C	100	$8.8 \cdot 10^{16}$	$3.4 \cdot 10^8$	0%
700°C	100	$1 \cdot 10^{17}$	$4.2 \cdot 10^8$	10%
670°C	20	$4.8 \cdot 10^{16}$	$1.6 \cdot 10^8$	0%
670°C	20	$1 \cdot 10^{17}$	$2.8 \cdot 10^8$	10%
670°C	100	$1.1 \cdot 10^{17}$	$3 \cdot 10^8$	0%
670°C	100	$1.8 \cdot 10^{17}$	$3 \cdot 10^8$	10%
635°C	100	$5.3 \cdot 10^{16}$	$1.9 \cdot 10^8$	0%
635°C	100	$1.1 \cdot 10^{17}$	$2.2 \cdot 10^8$	10%

Comme déjà vu précédemment, l'incorporation du Fer augmente avec l'ajout de TBCl pour les différentes conditions de croissance et entraîne une augmentation de la résistivité. Cependant, pour 670°C – 100 mbar et 635°C – 100 mbar, il semble que la résistivité ne suive pas cette tendance. Ceci est dû à la limite d'incorporation du Fer dans ces conditions. La concentration de Fer augmente, mais son activité électrique diminue. On peut donc évaluer les limites d'incorporation du Fer dans l'InP à  $6 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$  pour 635°C et à  $1 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  pour 670°C. Ces valeurs correspondent à celles que l'on peut trouver dans la littérature [II.45,II.57].

En conclusion, on a vu que l'ajout de TBCl au cours de l'épitaxie diminuait la vitesse de croissance par réduction de la concentration d'Indium sur la surface en croissance. Ensuite, on a vu que cela entraînait une augmentation de l'incorporation Fer et donc de la résistivité avec néanmoins deux limites : l'incorporation et la diffusion dans les couches adjacentes. Enfin, on a vu que pour les conditions de croissance choisies pour la planarisation (700°C – 100 mbar avec MFR TBCl/TMIn = 10) on mesurait des résistivités de l'InP : Fe dans la gamme des  $10^8 \Omega\cdot\text{cm}$ .

### II.3 Application aux MEA-SIBH

Les résultats de l'étude sur les croissances planarisées d'InP : Fe avec des résistivités dans la gamme des  $10^8 \Omega \cdot \text{cm}$  vont maintenant être appliqués pour fabriquer des modulateurs SIBH. L'influence du confinement devrait se voir notamment sur le courant de fuite du modulateur étant donné qu'en comparaison des autres techniques, le ruban n'est plus ni dans l'air (« Deep-Ridge ») ni dans du diélectrique (« Shallow-Ridge »). Au cours de cette étude, nous avons d'abord travaillé sur des modulateurs avec une région active à base de GaInAsP, puis à base d'AlGaInAs. Le procédé de réalisation des modulateurs SIBH est exhaustivement traité dans le chapitre IV.

La première caractéristique qui a donc été mesurée est le fonctionnement en diode du modulateur. En effet, le modulateur est polarisé en inverse pour réaliser la modulation d'amplitude du signal lumineux qui le traverse. Le graphique II-31 suivant représente deux mesures courant-tension, l'une réalisée sur un modulateur « Shallow-Ridge » et l'autre sur un modulateur SIBH enterré selon le procédé optimisé de croissance et de dopage Fer.

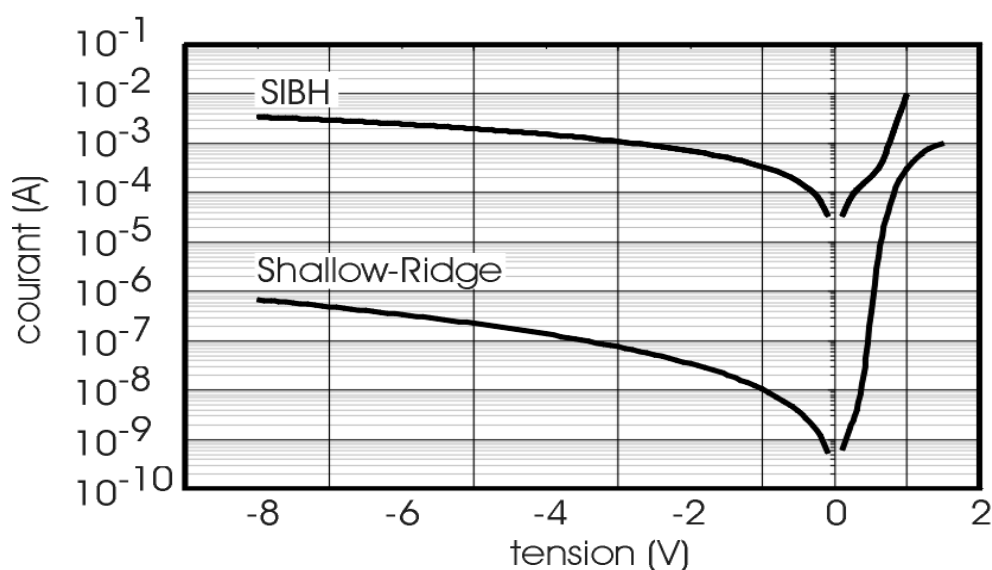


Fig. II-31 : Mesure en polarisation inverse du courant de fuite sur deux modulateurs différents : l'un « Shallow-Ridge » et l'autre SIBH, possédant la même région active à base de GaInAsP.

Sur cette figure, on remarque cependant que le courant d'obscurité à  $-8 \text{ V}$  mesuré sur des puces de  $3 \times 100 \mu\text{m}^2$  vaut entre  $10^{-3} \text{ A}$  et  $10^{-2} \text{ A}$  pour le modulateur SIBH alors qu'il vaut entre  $10^{-6} \text{ A}$  et  $10^{-7} \text{ A}$  pour le modulateur « Shallow-Ridge ». Cette

forte valeur de courant en polarisation inverse pour le modulateur SIBH dénote de l'existence d'une fuite électrique. Celle-ci est probablement située à « l'interface de reprise » entre le ruban et le confinement InP : Fe.

En effet, entre le procédé de gravure des rubans et celui de reprise d'InP :Fe par MOVPE, l'échantillon modulateur est précautionneusement transporté du réacteur de gravure à celui d'épitaxie. Malgré tout, c'est sans pouvoir empêcher qu'une certaine contamination de la surface ne se produise. La surface contaminée étant la future « interface de reprise » entre le ruban et le confinement, elle peut être le siège de fuites électriques (fig. II-31). Ces fuites dépendent de l'état cristallin de l'interface et du niveau de contamination par des impuretés comme on le verra dans le chapitre III.

La présence de courants de fuite sur les modulateurs peut engendrer un échauffement non-désiré des composants ainsi qu'une tension de commande plus élevée, ce qui tend à réduire la durée de vie des modulateurs. De plus, comme ces modulateurs fonctionnent grâce à l'effet Stark confiné dans les puits quantiques (cf. fig. II-8), plus la tension de commande augmente plus le champ sur les puits augmente (Eq. II-7) et donc plus le taux d'extinction s'affaiblie (cf. fig. II-11 et II-12). Au quel cas, on perdrait à la fois les avantages de la structure SIBH par rapport aux autres techniques (« Deep-Ridge » et « Shallow-Ridge ») et les propriétés de modulation. Pour toutes ces raisons, il est indispensable de traiter le problème de fuites électriques avant de poursuivre la fabrication et les mesures des modulateurs SIBH.

## **II.4 Conclusion**

En conclusion, nous avons décrit les propriétés et les effets induits utilisables des semi-conducteurs pour réaliser des modulateurs électroabsorbants. Nous avons ensuite explicité leur fonctionnement et leurs caractéristiques principales. Puis, nous nous sommes intéressés aux différentes techniques de fabrication des modulateurs électroabsorbants et les avons comparé. La technique SIBH semble plus avantageuse que les techniques « Deep-Ridge » ou « Shallow-Ridge » du fait de la couche de confinement en matériau semi-conducteur autour des rubans. Elle a donc été appliquée à la fabrication de modulateurs à base de GaInAsP et d'AlGaInAs sur substrat d'InP.

Réaliser un modulateur SIBH requiert la maîtrise du comportement semi-isolant de la couche de confinement. Pour cela, nous avons choisi le Fer comme dopant semi-isolant profitant du savoir-faire déjà présent au HHI et à OPTO+, pour épitaxier des couches de résistivité dans la gamme des  $10^8 \Omega \cdot \text{cm}$ . D'autre part, cela nous a aussi

permis de mieux anticiper les modifications du caractère semi-isolant de l'InP : Fe avec ajout de TBCl nécessaire à la planarisation autour des rubans.

En effet, en combinant le dopage Fer avec les conditions d'épitaxie planarisantes assistées TBCl décrites dans le premier chapitre, nous avons remarqué que la réduction de la vitesse de croissance du fait de l'ajout de TBCl augmentait l'incorporation du Fer. Afin donc de ne pas dépasser la limite de diffusion ni la limite de solubilité, nous avons optimisé le dopage Fer autour de  $1 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  en présence de TBCl afin que la résistivité dépasse les  $10^8 \Omega \cdot \text{cm}$ .

Dans une troisième étape, nous avons testé ce procédé de reprise d'InP : Fe semi-isolant, épitaxié de façon planarisée et sélective par MOVPE assistée TBCl, sur des modulateurs possédant une région active en multi-puits quantiques à base de GaInAsP ou d'AlGaInAs. Cependant, les premières mesures électriques en polarisation inverse montrent des courants de fuites élevés ( $10^{-2/-3} \text{ A}$  à  $-8 \text{ V}$ ) quels que soient les composants choisis. Il semble que ces fuites proviennent de l'interface de reprise entre le ruban et la couche de confinement InP : Fe. A ce stade, on ne peut donc pas encore démontrer la supériorité des modulateurs SIBH par rapport aux modulateurs « Deep-Ridge » ou « Shallow-Ridge », il faut d'abord résoudre le problème de fuites d'interface.

## Bibliographie

- [II.1] T.L. Koch, J.E. Bowers :  
*Nature of wavelength chirping in directly modulated semiconductor lasers*  
Electron. Lett., 1984, Vol. 20 (25/26), p. 1038
- [II.2] K. Mochizuki, M. Fujise, M. Kuwazuru, M. Nunokawa, Y. Iwamoto :  
*Optical Fiber Dispersion Measurements Technique Using a Steak Camera*  
Journal of Lightwave Technology, Vol. LT-4, No. 1, January 1987, p. 119-124
- [II.3] E.G. Sauter :  
*Non-Linear Optics*  
Wiley Series in Microwave & Optical Engineering, n°29, 1996
- [II.4] J.T. Gallo, R. Whiteman :  
*Optical modulators for fibre systems*  
Gallium Arsenide Integrated Circuit (GaAs IC) Symposium, 2003, 25th Annual Technical Digest, 9-12 Novembre, p. 145-148
- [II.5] E. Forsberg, B. Hessmo, L. Thylén :  
*Limits to Modulation Rates of Electroabsorption Modulators*  
Journal of Quantum Electronics, Vol. 40, No. 4, April 2004, p. 400-405
- [II.6] E. Bigan :  
*Etudes des effets d'électro-absorption en onde guidée pour la modulation d'intensité lumineuse à 1.55  $\mu\text{m}$*   
Thèse de Doctorat de l'Université de Paris-Sud, 1991
- [II.7] W. Franz :  
Z. Naturforsch, Vol. 13, p. 484, 1958
- [II.8] L.V. Keldysh :  
*The effect of a strong electric field on the optical properties of insulating crystals*  
Soviet Phys. JETP, Vol. 17, p. 788, 1958
- [II.9] N.K. Dutta, N.A. Olson :  
*Electro-absorption in InGaAsP-InP double heterostructures*  
Electronics Letters, Vol. 20, p. 634, 1984
- [II.10] D.A.B. Miller, D.S. Chemla, T.C. Damen, A.C. Grossard, W. Wiegmann, T.H. Wood, C.A. Burrus :  
*Electrical field dependence of optical absorption near the band gap of quantum well structures*  
Phys. Rev. B., Vol. 32 (2), p. 1043, 1985

- [II.11] T.H. Wood, E.C. Carr, C.A. Burrus, B.I. Miller, U. Koren :  
***Large electro-absorption effect in GaInAs/InP multiple quantum well (MQW) optical modulator grown by OMVPE***  
Electronics Letters, Vol. 24 (14), p. 840, 1988
- [II.12] F. Devaux :  
***Fabrication, caractérisation et mise en œuvre des modulateurs électro-absorbants en onde guidée à 1.55  $\mu\text{m}$  pour les liaisons à très haut débit***  
Thèse de Doctorat de l'Université de Paris-Sud, 1993
- [II.13] K. Wakita, I. Kotaka, K. Yoshino, S. Kondo, Y. Nogushi :  
***Polarization-Independent Electroabsorption Modulators Using Strain-Compensated InGaAs-InAlAs MQW Structures***  
Photonics Technology Letters, Vol. 7, No. 12, December 1995, p. 1481-1420
- [II.14] K. Takagi, Y. Miyazaki, H. Tada, E. Ishimura, T. Nishimura, T. Hatta, E. Omura :  
***Highly reliable 40Gb/s electroabsorption modulator grown on InP:Fe substrate***  
13<sup>th</sup> International Conference on Indium Phosphide and Related Materials (IPRM), Nara, Japan, May 2001, p. 432-435
- [II.15] M. Le Pallec, J. Decobert, C. Kazmierski, A. Ramdane, N. El Dahdah, F. Blache, J. Provost, J. Landreau, D. Carpentier, N. Lagay :  
***43GHz bandwidth InGaAlAs/InP Electro Absorption Modulator with a Sub-Volt Modulation Drive Capability in a 50 nm Spectral Range***  
16<sup>th</sup> International Conference on Indium Phosphide and Related Materials (IPRM), Kagoshima, Japan, May-June 2004
- [II.16] T. Tanbun-Ek, R.A. Logan, J.P. Van Der Ziel :  
***High frequency buried heterostructure 1.5  $\mu\text{m}$  GaInAsP/InP lasers, grown entirely by metalorganic vapour phase epitaxy in two epitaxial growth steps***  
Electron. Lett., 1988, Vol. 24, No. 24, p. 1483-1484
- [II.17] S. Lourdudoss, O. Kjebon, N. Nordell, J. Borglind :  
***I-V behaviour of p/SI-InP:Fe/n and p/n/SI-InP:Fe/n configurations related to leakage current in buried heterostructure lasers with current blocking Si-InP:Fe***  
7<sup>th</sup> Conference on Semi-Insulating Materials, Ixtapa, Mexico, 1992, p. 331-334
- [II.18] O. Kjebon, S. Lourdudoss, B. Hammarlund, S. Lindgren, M. Rask, P. Ojala, G. Landgren, B. Broberg :  
***1.55  $\mu\text{m}$  buried heterostructure laser via regrowth of semi-insulating InP:Fe around vertical mesas fabricated by reactive ion etching using methane and hydrogen***  
Applied Physics Letters, No. 59, Vol. 3, 15 July 1991, p. 253-255

- [II.19] S. Lourdudoss, O. Kjebon, J. Wallin, S. Lindgren :  
***High-Frequency GaInAsP/InP laser mesas in <-100> direction with thick semi-insulating InP :Fe***  
Photonics Technology Letters, No. 10, Vol. 5, October 1993, p. 1119-1122
- [II.20] S.D. Perrin, R.T. Moore, D.G. Moodie, D.C. Rogers, A.H. Barrell :  
***Planarised InP regrowths around tall and narrow mesas using chloride MOVPE***  
11<sup>th</sup> International Conference on Indium Phosphide and Related Materials (IPRM), 16-20 May 1999, p. 63-66
- [II.21] N. Nordell, J. Borglind, O. Kjebon, S. Lourdudoss :  
***MOVPE regrowth of semi-insulating InP around reactive ion etched laser mesas***  
Electronics Letters, Vol. 27, No. 11, p. 926, 1991
- [II.22] A.R. Clawson, C.M. Hanson, T.T. Vu :  
***MOVPE growth of SiO<sub>2</sub>-masked InP structures at reduced pressures***  
Journal of Crystal Growth, Vol. 77, 1986, p. 334-339
- [II.23] W.J. Choi, P.D. Dapkus :  
***Selective growth and regrowth of high Al content AlGaAs for use in BH lasers***  
Journal of Crystal Growth, Vol. 195, 1998, p. 495-502
- [II.24] N. Nordell, J. Borglind :  
***MOVPE growth of InP around reactive ion etched mesas***  
Journal of Crystal Growth, Vol. 114, 1991, p. 92-98
- [II.25] N. Nordell, J. Borglind :  
***Improved InP regrowth properties in metalorganic vapor phase epitaxy by addition of CCl<sub>4</sub>***  
Applied Physics Letters, No. 61, Vol. 1, 6 July 1992, p. 22-24
- [II.26] N. Nordell, J. Borglind, G. Landgren :  
***Influence of MOVPE growth conditions and CCl<sub>4</sub> addition on InP crystal shapes***  
Journal of Crystal Growth, Vol. 125, 1992, p. 597-611
- [II.27] S. Asada, S. Sugou, K. Kasahara, S. Kumashiro :  
***Analysis of leakage current in buried heterostructure lasers with semi-insulating blocking layers***  
Journal of Quantum Electronics, Vol. 25, No. 6, 6 June 1989, p. 1362-1368
- [II.28] D. Bertone, A. Bricconi, R.Y. Fang, L. Greborio, G. Magnetti, M. Meliga :  
***MOCVD regrowth of semi-insulating InP and p-n junction blocking layer around laser active stripes***  
Journal of Crystal Growth, Vol. 170, 1997, p. 715-718



- [II.29] H. Sik, Y. Le Bellego, P. Win, S. Bouchoule, G. Patriarche, P. Boulet, G. Le Mestrellan, A. Ougazzaden :  
***Planar selective regrowth of high resistivity semi-insulating InP(Fe) by LP-MOVPE for buried lasers using TBP***  
Journal of Crystal Growth, Vol. 195, 1998, p. 479-484
- [II.30] K. Wakita, K. Yoshino, S. Matsumoto, I. Kotaka, N. Yoshimoto, S. Kondo, Y. Nogushi :  
***Very low insertion loss (<5dB) and high-speed InGaAs/InAlAs MQW modulators buried in semi-insulating InP***  
Technical Digest, OFC 1997, p. 137-138
- [II.31] M. Beck, J. Fais, U. Oesterle, M. Illegems, E. Gini, H. Melchior :  
***Buried Heterostructure Quantum Cascade Lasers with a Large Optical Cavity Waveguide***  
Photonics Technology Letters, Vol. 12, No. 11, November 2000, p. 1450-1452
- [II.32] T. Tsukada, Y. Shima :  
***Thermal Characteristics of Buried Heterostructure Injection Lasers***  
Journal of Quantum Electronics, Vol. QE-11, No. 7, July 1975, p. 494-498
- [II.33] D. Söderström, S. Lourdudoss, A. Dadgar, O. Stenzel, D. Bimberg, H. Schumann :  
***Dopant diffusion and current-voltage studies on epitaxiale InP codoped with Ru and Fe***  
Journal of Electronics Materials, Vol. 30, No. 8, 2001, p. 972-976
- [II.34] M.J. Harlow, W.J. Duncan, I.F. Lealman, P.C. Spurdens :  
***Growth of Chromium Doped Semi-Insulating InP by MOVPE***  
6<sup>th</sup> International Conference on Indium Phosphide and Related Materials (IPRM), March 1994, p. 64-67
- [II.35] W.H. Cheng, S.Y. Huang, A. Appelbaum, J. Pooladdej, K.D. Buehring, D. Wolf, S. Renner, K.L. Hess, S.W. Zehr :  
***Wide-Band Modulation of 1.3  $\mu$ m InGaAsP Buried Crescent Lasers with Iron and Cobalt-Doped Semi-Insulating Current Blocking Layers***  
Journal of Quantum Electronics, Vol. 25, No. 6, June 1989, p. 1353-1361
- [II.36] N.F. Gardner, Q.J. Hartmann, S.A. Stockman, N. Pan, G.E. Stillman :  
***Semi-Insulating CCl<sub>4</sub>-doped InP Grown at Low Temperature by LP-MOCVD***  
6<sup>th</sup> International Conference on Indium Phosphide and Related Materials (IPRM), March 1994, p. 61-63
- [II.37] A. Van Geelen, J.J.M. Binsma, T. Van Donge, A. Van Leerdam, A. Dadger, D. Bimberg, O. Stenzel, H. Schumann :  
***Ruthenium doped high power 1.48  $\mu$ m SIPBH laser***  
11<sup>th</sup> International Conference on Indium Phosphide and Related Materials (IPRM), 16-20 May 1999, p. 203-206

- [II.38] M. Tamura, T. Yamanaka, H. Fukano, Y. Akage, Y. Kondo, T. Saitoh :  
***High-speed electroabsorption modulators using ruthenium doped SI-InP: impact of interdiffusion-free burying technology on E/O modulation characteristics***  
15<sup>th</sup> International Conference on Indium Phosphide and Related Materials (IPRM), 12-16 May 2003, p. 491-494
- [II.39] M. Tamura, T. Yamanaka, H. Fukano, Y. Akage, Y. Kondo, T. Saitoh :  
***High-speed electroabsorption modulators buried with ruthenium doped SI-InP***  
Photonics Technology Letters, Vol. 16, No. 12, December 2004, p. 2613-2615
- [II.40] M. Ogasawara, R. Iga, T. Yamanaka, S. Kondo, Y. Kondo :  
***Suppression of Zn diffusion into absorption layers in electroabsorption (EA) modulators due to the use of Ru-doped semi-insulating InP buried heterostructures***  
15<sup>th</sup> International Conference on Indium Phosphide and Related Materials (IPRM), 12-16 May 2003, p. 304-307
- [II.41] A. Dadgar, O. Stenzel, L. Köhne, A. Näser, M. Strassburg, W. Stolz, H. Schumann, D. Bimberg :  
***Ruthenium a new thermally stable compensator in InP***  
10<sup>th</sup> International Conference on Indium Phosphide and Related Materials (IPRM), 11-15 May 1998, Tsukuba, Japan, p. 57-59
- [II.42] C. Blauuw, B. Emmerstorfer, . Kreller, L. Hobbs, A.J. Springthorpe :  
***Effects of S, Si or Fe dopants on the diffusion of Zn in InP during MOCVD***  
Journal of Electronics Materials, Vol. 21, No. 2, 1992, p. 173-179
- [II.43] G.R. Knox :  
***Organometallic Compounds of Iron***  
London, Chapman and Hall, 1985. ISBN: 0412268205
- [II.44] D.G. Knight, B. Emmerstorfer :  
***Incorporation and activation of Fe in InP using low pressure MOCVD***  
Journal of Crystal Growth, Vol. 125, 1992, p. 449-456
- [II.45] D.G. Knight, B. Emmerstorfer, G. Pakulski, C. Larocque, A.J. Springthorpe :  
***Low Pressure MOCVD Growth of Buried Heterostructure Laser Wafers Using High Quality Semi-Insulating InP***  
Journal of Electronic Materials, Vol. 21, No. 2, 1992, p. 165-171
- [II.46] X. Yan, H. Zhu, W. Wang, G. Xu, F. Zhou, C. Ma, X. Wang, H. Tian, J. Zhang, R. Wu, Q. Wang :  
***Growth of Fe-doped semi-insulating InP by LP-MOCVD***  
SPIE, Vol. 3551, 1997, p. 80-83

- [II.47] G. Müller, D. Hofmann, P. Kipfer, F. Mosel :  
***The preparation of Fe-Doped and Nominally Undoped Semi-Insulating InP***  
2<sup>nd</sup> International Conference on Indium Phosphide and Related Materials (IPRM), 23-25 April 1990, p. 21-24
- [II.48] D. Söderström, S. Lourdudoss :  
***Resistivity analysis on n-semi-insulating-n and p-semi-insulating-p structures exemplified with semi-insulating InP***  
Journal of Applied Physics, Vol. 89, No. 7, 1 Avril 2001, p. 4004-4009
- [II.49] D.K. Oh, C. Park, H.R. Choo, H.M. Kim, K.E. Pyun, H.M. Park :  
***Growth and characterization of Iron-doped semi-insulating InP***  
Journal of the Korean Physical Society, Vol. 28, No. 4, August 1995, p. 510-512
- [II.50] C.C. Wu, M.S. Feng, K.C. Lin, S.H. Chan, C.Y. Chang :  
***Semi-insulating iron-doped indium phosphide grown by low-pressure metal-organic chemical vapour deposition***  
Journal of Materials Science: Materials in Electronics, No. 4, 1993, p. 62-66
- [II.51] D. Söderström, G. Fornuto, A. Buccieri :  
***Studies on InP:Fe growth in a close-spaced showerhead MOCVD reactor***  
10<sup>th</sup> European Workshop on MOVPE, Lecce, Italy, 8-11 June 2003, p. 153
- [II.52] D.G. Knight, B. Emmerstorfer :  
***Incorporation and activation of Fe in InP using low pressure MOCVD***  
Journal of Crystal Growth, Vol. 125, 1992, p. 449-456
- [II.53] X. Yan, H. Zhu, W. Wang, G. Xu, F. Zhou, C. Ma, X. Wang, H. Tian, J. Zhang, R. Wu, Q. Wang :  
***Growth of Fe doped semi-insulating InP by LP-MOCVD***  
SPIE, Vol. 3551, p. 80-83
- [II.54] A. Seidl, F. Mosel, J. Friedrich, U. Kretzer, G. Müller :  
***Optical cross-sections and distribution of Fe<sup>2+</sup> and Fe<sub>3+</sub> in semi-insulating liquid encapsulated Czochralski grown InP:Fe***  
Materials Science and Engineering, B21 (1993), p. 321-324
- [II.55] A.T. Macrander, J.A. Long, V.G. Riggs, A.F. Bloemeke, W.D. Johnson Jr. :  
***Electrical characterization of Fe-doped semi-insulating InP grown by metalorganic vapour phase epitaxy***  
Applied Physics Letters, Vol. 45, No 12, 15 December 1984, p. 1297
- [II.56] P.J. Corvini, J.E. Bowers :  
***Model for trap filling and avalanche breakdown in semi-insulating Fe:InP***  
Journal of Applied Physics, Vol. 82, No. 1, 1 July 1997, p. 259

- [II.57] S. Gouraud, D. Franke, P. Harde :  
***Iron Doping Behaviour in InP grown by LP-MOVPE in the Presence of TertiaryButylChloride***  
15<sup>th</sup> International Conference on Indium Phosphide and Related Materials (IPRM), 12-16 May, 2003, p. 48-51



***CHAPITRE III***  
**L'INTERFACE DE REPRISE ENTRE LE  
RUBAN MODULATEUR ET LE  
CONFINEMENT EN InP : Fe**



<b>III. L'INTERFACE DE REPRISE ENTRE LE RUBAN MODULATEUR ET LE CONFINEMENT EN InP : Fe</b>	<b>137</b>
<b>III.1 Problématique et caractérisation de l'interface de reprise</b>	<b>137</b>
III.1.1 La problématique l'interface de reprise	138
III.1.1.1 L'interface de reprise : origine	138
III.1.1.2 L'influence de l'interface de reprise sur les composants enterrés	140
III.1.2 Caractérisation de l'interface de reprise	145
III.1.2.1 Introduction à la contamination recherchée	146
III.1.2.2 Les mesures SIMS	146
III.1.2.3 Les mesures par profilomètre électrochimique (POLARON)	149
III.1.2.4 Les mesures Hall	153
III.1.2.5 Conclusions sur les mesures classiques	157
III.1.3 Les tests spécifiques à l'étude	158
III.1.3.1 La mesure de capacité	158
III.1.3.2 La mesure de courant d'interface	161
III.1.3.3 Conclusions sur les mesures spécifiques à cette étude	165
<b>III.2 Les différents traitements avant reprise MOVPE</b>	<b>166</b>
III.2.1 Les origines possibles de la perturbation de l'interface de reprise	166
III.2.2 Les traitements de l'interface de reprise	170
III.2.2.1 Les traitements ex-situ de l'interface de reprise	170
III.2.2.2 les traitements in-situ de l'interface de reprise	172
III.2.3 L'état de l'interface de reprise après optimisation	176
<b>III.3 Conclusion</b>	<b>178</b>
<b>Bibliographie</b>	<b>179</b>



Fig. II-13 du chapitre II : Schéma électrique équivalent d'une diode p-i-n polarisée en inverse.....	141
Fig. III-1 : Schéma électrique équivalent (b) d'un modulateur SIBH (a) et d'un modulateur « Shallow-Ridge » (d et c) en polarisation inverse.....	142
Fig. III-2 : Schéma électrique équivalent d'un modulateur SIBH confiné latéralement par de l'InP : Fe possédant des impuretés de type n localisées au niveau de l'interface de reprise.....	143
Fig. III-3 : Schéma électrique équivalent d'un modulateur SIBH confiné latéralement par de l'InP : Fe possédant des impuretés de type n localisées au niveau de l'interface de reprise en polarisation inverse continue.....	143
Fig. III-4 : schéma d'un modulateur SIBH confiné par de l'InP : Fe.....	144
Fig. III-5 : Schéma de principe de la collision d'un faisceau d'ions primaires avec un échantillon. a) pulvérisation b) implantation.....	146
Fig. III-6 : Tableau de Mendeleïev en fonction du faisceau d'ions primaires nécessaires pour l'analyse.....	147
Fig. III-7 : Profils SIMS de l'Oxygène, du Carbone et du Silicium pour un échantillon possédant une interface de reprise située à 1.7 $\mu\text{m}$ sous la surface.....	148
Fig. III-8 : Schéma de la jonction de type Schottky formée entre un électrolyte et un semi-conducteur de type p (a) et de type n (b).....	149
Fig. III-10 : Schéma de principe d'une cellule de mesure de POLARON et des dérivées de mesure relatives à la forme du cratère de gravure.....	152
Fig. III-11 : Représentation du champ électrique $E_x$ et magnétique $B_z$ dans un barreau de semi-conducteur traversé par un courant $I_x$ .....	153
Fig. III-12 : Schéma de principe des mesures de capacité sur échantillons préparés.....	159
Fig. III-13 : Etapes de la préparation des échantillons pour les mesures de capacité (a) et schéma électrique équivalent des échantillons lorsqu'il n'y a pas de plan de charge à l'interface (b).....	159
Fig. III-14 : Mesures de capacité sur les échantillons préparés lorsque l'interface de reprise est contaminée.....	160
Fig. III-15 : Schéma électrique équivalent des échantillons lorsqu'il y a un plan de charge à l'interface.....	160
Fig. III-16 : Schéma de principe des mesures ISOELEC.....	162
Fig. III-17 : Schéma de principe des mesures ISOELEC avec interface de reprise contaminée de type n dans l'InP.....	163
Fig. III-18 : mesures comparatives entre région « R » et « M ».....	163
Fig. III-19 : Contact électrique entre l'interface de reprise et le substrat InP dopé n.....	164
Fig. III-20 : Mesures I(V) comparatives sur région « R » et « M » pour des échantillons réalisés à OPTO+.....	164
Fig. III-21 : Profil SIMS de l'évolution du Silicium dans un échantillon avec interruptions de croissance.....	167
Fig. III-24 : Mesures ISOELEC et SIMS de l'échantillon préparé avec le nettoyage C.....	172
Fig. III-26 : Mesures ISOELEC sur échantillon préparé avec le nettoyage C et combiné à un recuit puis une gravure in-situ.....	174
Fig. III-27 : Mesures SIMS sur échantillon préparé avec un nettoyage ex-situ seul (a) et avec le traitement in&ex-situ (nettoyage C combiné à un recuit puis une gravure in-situ) (b).....	175

Fig. III-28 : Mesures SIMS du profil de Fer sur un échantillon traité ex-situ et in-situ.....	176
---	-----

---

Tableau III-9 : Evolution de la précision sur la profondeur de mesure en fonction du dopage du semi-conducteur. ....	151
Tableau III-22 : Mesures par effet Hall à température ambiante (300 K) de couches de 3 $\mu\text{m}$ d'épaisseur épitaxiées à 700°C – 100 mbar successivement dans le même Liner et sur le même susceptible et contamination Si à l'interface mesurée par SIMS.....	169
Tableau-III-23 : Mesures par effet Hall à température ambiante (300 K) de couches d'InP de 3 $\mu\text{m}$ d'épaisseur épitaxiées à 700°C – 100 mbar avec différents nettoyages de la surface avant croissance.....	171
Tableau III-25 : Résultats de mesures par effet Hall sur échantillon traité ex-situ et in-situ pour une couche d'InP de 3 $\mu\text{m}$ d'épaisseur épitaxiée à 700°C – 100 mbar et mesure SIMS de la contamination Si d'interface. ....	173
Tableau III-29 : Récapitulatifs des résultats de mesure de l'état de l'interface de reprise ainsi que de l'InP : Fe .....	177

### **III. L'INTERFACE DE REPRISE ENTRE LE RUBAN MODULATEUR ET LE CONFINEMENT EN InP : Fe**

La découverte de fuites électriques lors de la polarisation en inverse des modulateurs SIBH précédemment réalisés a imposé la recherche de leur origine en vue de leur élimination. Après une première analyse du problème, il semblerait qu'elles soient liées à une contamination de type  $n$  de l'interface de reprise entre le ruban modulateur et le confinement latéral du ruban en InP : Fe. Celle-ci se créerait après la gravure des rubans et avant la reprise MOVPE. Cependant, comme il n'existait pas de mesures suffisamment précises pour optimiser un procédé de nettoyage spécifique, nous avons mis au point deux tests pour mesurer l'état de « l'interface de reprise » : des mesures de capacité très sensibles à l'existence d'un plan de charge situé à l'interface de reprise et des mesures de résistance de la zone d'interface indépendamment de la nature de la perturbation. Avec l'aide de ces tests et de mesures complémentaires (SIMS, profilomètre électrochimique et effet Hall), nous avons mis en place une procédure de nettoyage hors et dans le réacteur MOVPE, après gravure des rubans et avant reprise. Après traitement, les résultats sur les échantillons tests qui sont analysés dans ce chapitre se sont révélés probants. L'application sur des modulateurs SIBH est faite dans le chapitre IV suivant.

#### **III.1 Problématique et caractérisation de l'interface de reprise**

Dans les chapitres précédents, nous avons étudié la croissance d'InP : Fe par MOVPE assistée TBCl et nous avons démontré que la qualité de couches épitaxiées était satisfaisante pour permettre de réaliser des modulateurs SIBH. En effet, le confinement InP : Fe possède très peu de défauts cristallographiques apparents en surface (densité de défauts inférieure à 10 défauts/cm<sup>2</sup>). La pureté des couches non dopées n'est pas altérée par l'ajout de TBCl car leur mobilité mesurée par effet Hall reste dans la gamme des 4000 cm<sup>2</sup> .V<sup>-1</sup>.s<sup>-1</sup> et les concentrations de porteurs résiduels inférieures à 10<sup>15</sup> cm<sup>-3</sup>. La morphologie après reprise est planarisée avec une excellente sélectivité de croissance sur des rubans hauts et fins (1.5 µm x 5 µm) et avec un rapport des hauteurs de surcroissance ramenées à la hauteur du ruban inférieur à 12%. Les résistivités atteintes sont dans la gamme des 10<sup>8</sup> Ω.cm pour des dopages de Fer inférieur à la limite de diffusion de 2·10<sup>17</sup> cm<sup>-3</sup> (à 700°C – 100 mbar).

Cependant, sur nos modulateurs SIBH confiné par InP : Fe, malgré le comportement attendu de type diode  $p-i-n$ , on observait en polarisation inverse de forts courants de fuite, jusqu'à quelques milliampères à -8 V (cf. fig. II-31). Ces fuites sont pénalisantes pour les performances des modulateurs, car elles impliquent une augmentation de la tension de commande pour atteindre les mêmes valeurs de champ électrique sur la région active du modulateur par rapport à la configuration

sans fuites électriques. Pour de plus fortes valeurs de tension de commande, il y a un courant plus important et surtout un risque de claquage de la diode. De plus, le taux d'extinction statique et donc dynamique du modulateur diminuent car les modulateurs fonctionnent grâce à l'effet Stark confiné dans les puits quantiques. D'autre part, la recombinaison non radiative des porteurs minoritaires sur les flancs du ruban, responsables du courant de fuite, induit un échauffement additionnel du composant. Ceci réduit sa durée de vie et favorise l'existence, par effet thermique, de phénomènes de génération-recombinaison au sein de la région active du modulateur et donc une augmentation supplémentaire du courant de fuite, comme on le verra plus loin.

Afin d'éviter cette dégradation des performances des modulateurs SIBH, nous avons mené une étude sur les effets possibles d'une perturbation cristallographique et d'une contamination de l'interface de reprise sur les composants enterrés (paragraphe III.1.1). Dans un deuxième temps, nous avons cherché par quels moyens il était possible de caractériser précisément l'interface de reprise (paragraphe III.1.2) étant donné qu'elle possède différentes orientations cristallographiques. Dans un troisième temps, nous avons fait un état des lieux des origines possibles de la contamination d'interface (paragraphe III.2.1). Ceci afin de mettre en place un nettoyage et une restauration de la surface après gravure des rubans et avant reprise MOVPE (paragraphe III.2.2 et III.2.3) pour réduire les fuites électriques sur les composants.

### **III.1.1 La problématique l'interface de reprise**

L'existence d'une interface de reprise au sein d'un composant dépend du choix de la technique pour le fabriquer (« Deep-Ridge », « Shallow-Ridge » ou SIBH). Elle possède une influence plus ou moins importante sur son comportement électro-optique. Afin de bien comprendre la problématique relative à l'interface de reprise nous allons diviser l'étude en deux phases : la première relative au type d'interface en fonction de la technique de fabrication choisie, et la seconde relative à son impact dans le cas qui nous intéresse, à savoir : le modulateur SIBH sur substrat InP confiné par InP : Fe.

#### **III.1.1.1 L'interface de reprise : origine**

Dans le chapitre II, nous avons vu qu'il existait trois techniques de fabrication de modulateurs électroabsorbants sur substrat InP selon le type de formation du ruban : « Deep-Ridge », « Shallow-Ridge » et SIBH (Semi-Insulating Buried Heterostructure). Cependant, toutes ne possèdent pas d'interface en contact direct avec la région active du modulateur.

Dans le cas « Deep-Ridge », l'interface en contact direct avec la région active est de type semi-conducteur/matériau diélectrique (Benzo-Cyclo-Butène ou  $\text{Si}_3\text{N}_4$ ). La qualité souvent médiocre de cette interface a fait l'objet de plusieurs études au sein d'OPTO+ et du HHI mais sans résultats réellement probants du fait de la nécessité de passiver la surface. En effet la passivation est à elle seule une étude complexe et entre autres très dépendante de la nature des matériaux. Les modulateurs SIBH possèdent par opposition une interface de type semi-conducteur/semi-conducteur dont la qualité a su être maîtrisée [III.1,III.2,III.3,III.4]. Les modulateurs « Shallow-Ridge » ne renferment quant à eux pas d'interface en contact direct avec la jonction *p-i-n* du composant.

L'existence d'une interface – de reprise, ou entre le ruban et le diélectrique d'isolation – est due à un changement d'équipement entre celui de gravure et de dépôt du diélectrique pour les modulateurs « Deep-Ridge » et entre les étapes de gravure en ruban de la structure active et de la croissance du confinement latéral pour les modulateurs SIBH. La surface de l'échantillon subit donc un certain nombre de traitements (volontaires et involontaires) qui conditionnent l'état de la surface en contact direct avec la jonction du modulateur. Ceci avant reprise (future interface de reprise) pour les composants SIBH et avant déposition de diélectrique pour les composants « Deep-Ridge ».

Dans le cas SIBH, le fait que les rubans soient gravés et repris dans deux équipements distincts (bâti de gravure et bâti MOVPE), implique que l'échantillon soit transporté d'un bâti à l'autre. De plus, étant donné la nature des gravures des rubans – sèche de type RIE – que nous utilisons, il faut nettoyer et restaurer la surface après gravure. L'échantillon subit ensuite différents contrôles inter-étapes technologiques (hauteur des rubans, état de surface, rugosité, découpe en quarts, découpe pour analyse MEB...). Aussi, comme il peut se passer un certain temps avant l'arrivée de l'échantillon pour la reprise MOVPE, il faut effectuer un nettoyage de la surface (dépoussiérage, désoxydation, restauration...) avant l'introduction de l'échantillon dans le réacteur. En conséquence, entre la gravure et le début de la reprise, l'échantillon subit plusieurs étapes de manipulation.

Selon la littérature [III.5,III.6,III.7,III.8,III.9], toutes ces étapes peuvent être à l'origine d'une contamination involontaire de la surface de croissance avant reprise (cf. paragraphe III.2.1). Une solution pour la réduction de cette contamination est l'utilisation d'un procédé de gravure (*in-situ*) directement dans le réacteur MOVPE. Cependant les procédés de gravure *in-situ* actuellement existant sont principalement à base de Chlore présentant le principal inconvénient de la révélation des plans cristallographiques (111) dans les flancs des rubans (cf. Chapitre I). Ceci limite le dessin des composants en obligeant le positionnement de la couche active dans la partie supérieure du ruban afin d'en limiter la surface et donc de réduire la capacité

des futurs composants. D'autre part, pour être homogènes et avec peu de rugosité de surface, ces procédés de gravure *in-situ* sont très lents ( $\sim 0.2 \mu\text{m/h}$ ) et requièrent un parfait étalonnage des vitesses de gravure. Ils tolèrent donc mal les dérives inhérentes à l'équipement (notamment celles dues aux variations de températures) et sont donc peu propices à être transférés. Enfin, la densité de défauts du substrat (EPD) joue un rôle important lors de la gravure, étant donné que pratiquement chaque défaut présent sur la surface engendrera un défaut de taille supérieur en fonction du temps de gravure [III.10,III.11,III.12].

Dans le cas des gravures *ex-situ* (soit hors du bâti MOVPE), la liberté de contrôle et de rectification est accrue en comparaison des gravures *in-situ*. En effet, après gravure, il est possible de contrôler l'échantillon (hauteur, surface...). Cependant c'est au profit de l'état de surface et surtout de la contamination de l'interface de reprise. Comme nous le verrons plus loin, une fois dans le réacteur d'épitaxie, l'échantillon ne subit plus de contamination additionnelle de sa surface et possède seulement celle qui est entrée avec lui.

Dans la technologie SIBH, que ce soit pour les lasers, les modulateurs ou tout autre composant enterré, l'état de l'interface de reprise s'est révélé être un problème de taille. En effet, la littérature abonde d'observations et de début de solution pour nettoyer ou restaurer l'interface avant reprise [III.13,III.14,III.15,III.16], mais elles restent toutes sans éclaircissement car c'est le point clé de cette technologie. Dans la littérature, seuls sont présentés des composants SIBH finis et optimisés [III.17].

L'enterrement de structure modulateur étant une nouvelle étude pour notre laboratoire, nous n'avions pas de solution déjà préparée pour traiter l'interface de reprise de type semi-conducteur/semi-conducteur. Il nous a donc fallu en trouver une. Ainsi, avant d'aborder les causes possibles et le traitement d'une perturbation de l'interface de reprise, il nous faut nous intéresser aux modifications du schéma électrique équivalent des composants, engendrées par les courants de fuite.

### **III.1.1.2 L'influence de l'interface de reprise sur les composants enterrés**

Le cas qui nous intéresse est celui du modulateur SIBH électroabsorbant. La fonction d'un modulateur est de permettre ou non le passage de la lumière qui le traverse. Sa structure est celle d'une diode *p-i-n* polarisée en inverse. La composition et les épaisseurs des couches de la région active non intentionnellement dopée du modulateur sont telles qu'en absence de polarisation externe, seul le potentiel de diffusion crée par les couches de contact *p* et *n* existe. Rappelons que dans notre cas, les modulateurs réalisés fonctionnent sur la base de l'effet Stark confiné dans les puits quantiques de la région active. En présence d'une polarisation inverse, les porteurs majoritaires sont évacués dans les couches de contact *p* et *n* et la zone de charge

d'espace grandie avec l'augmentation de la polarisation inverse. C'est le cas lors de l'extinction de la lumière par le modulateur, car les porteurs photogénérés dans la région active par la lumière entrante doivent être évacués. Le modulateur fonctionne donc entre un état de polarisation externe nulle (mais interne égale au potentiel de diffusion) et une polarisation externe négative (et interne égale à la somme de la polarisation et du potentiel de diffusion) (cf. paragraphe II.1.2 du chapitre II).

Le schéma électrique équivalent d'une diode  $p-n$  ou  $p-i-n$  en mode de polarisation inverse est celui déjà décrit de la figure II-13 du chapitre II.

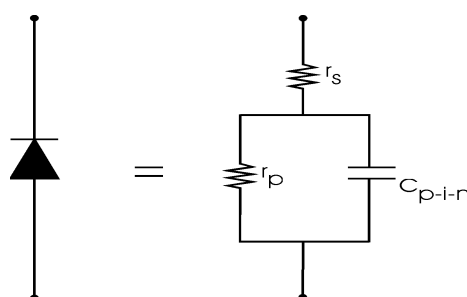


Fig. II-13 du chapitre II : Schéma électrique équivalent d'une diode  $p-i-n$  polarisée en inverse.

avec  $r_s$  la résistance en série de la diode,  $r_p$ , la résistance en parallèle qui représente la variation de courant générée par l'absorption de la lumière en fonction de la tension.  $C_{p-i-n}$  est la capacité de la jonction. Elle est relative à la somme de l'épaisseur de la zone de charge d'espace dans les parties  $p$  et  $n$ , avec l'épaisseur de la région active non intentionnellement dopée. La résistance en série  $r_s$  varie typiquement de 10 à 30  $\Omega$ , alors que la résistance en parallèle  $r_p$ , est de l'ordre de quelques centaines de  $k\Omega$ .

Si on considère maintenant un modulateur idéalement enterré, tel que représenté sur la figure III-1-a, alors son schéma électrique équivalent en polarisation inverse est celui de deux diodes en parallèle (fig. III-1-b). L'une correspond au modulateur et l'autre correspond au confinement latéral, soit à l' $\text{InP}:\text{Fe}$  dans notre cas. En comparaison, le schéma électrique équivalent d'un modulateur « Shallow-Ridge » est seulement celui d'une diode unique polarisée en inverse, mais dont les dimensions de la région polarisée ne sont pas strictement celles du ruban étant donné la distribution des lignes de potentiel au sein de la structure (cf. fig. III-1-c et -d).



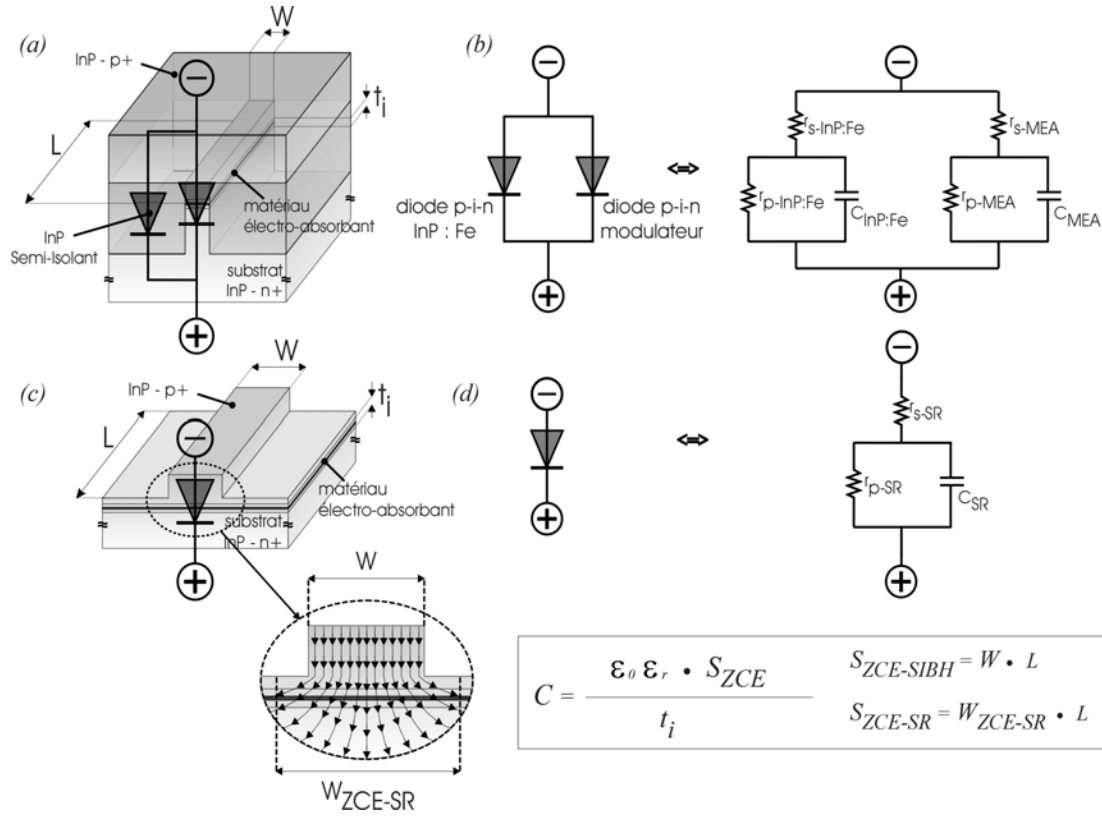


Fig. III-1 : Schéma électrique équivalent (b) d'un modulateur SIBH (a) et d'un modulateur « Shallow-Ridge » (d et c) en polarisation inverse.

Selon la littérature, et comme on le verra plus loin dans cette étude, la perturbation de la surface après gravure des rubans et avant reprise, est de type  $n$  dans le cas du Phosphore d'Indium [III.5,III.8,III.9,III.18]. En conséquence, on peut imaginer l'existence d'une couche de type  $n$  sur les flancs du ruban et le fond de gravure, intercalée avec le confinement latéral en InP : Fe (cf. fig. III-2-a). Etant donné que le substrat de base dans nos modulateurs SIBH est dopé  $n$ , la seule différence apportée par la contamination ou la dégradation de l'interface de reprise se situe sur les flancs de la région active et sur les flancs de la partie  $p$  du ruban au-dessus de la région active (cf. fig. III-2-b). Compte tenu de ces nouveaux éléments, il est possible de définir un schéma électrique équivalent pour le modulateur SIBH confiné latéralement par de l'InP : Fe avec une interface de reprise contaminée par des impuretés de type  $n$  comme représenté sur la figure III-2-c. En effet, en plus de la jonction  $p-i-n$  de la région active du modulateur et de la jonction  $p-i-n$  de l'InP : Fe, on a une troisième jonction de type  $p-n$  entre le haut du ruban dopé  $p$  et la contamination de type  $n$ .

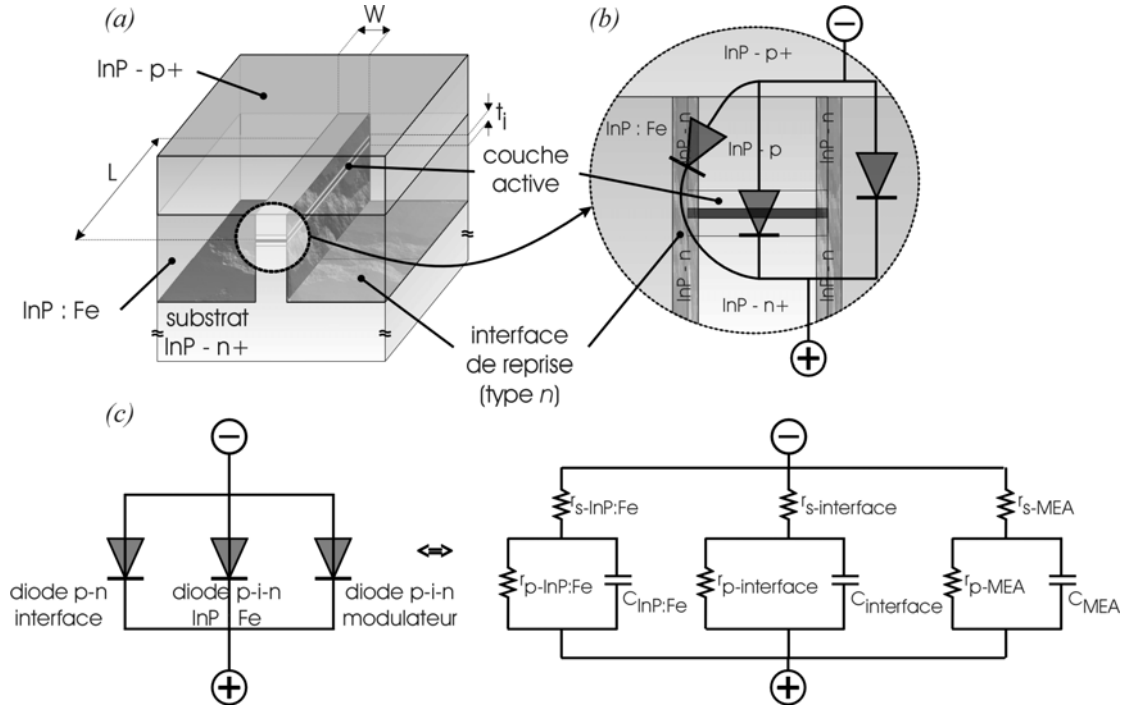


Fig. III-2 : Schéma électrique équivalent d'un modulateur SIBH confiné latéralement par de l'InP : Fe possédant des impuretés de type n localisées au niveau de l'interface de reprise.

Maintenant, si on confronte cette hypothèse avec les mesures de courant réalisées sur les modulateurs SIBH du chapitre II, alors en polarisation inverse continue, le schéma électrique équivalent de la figure III-2-c devient celui de la figure III-3.

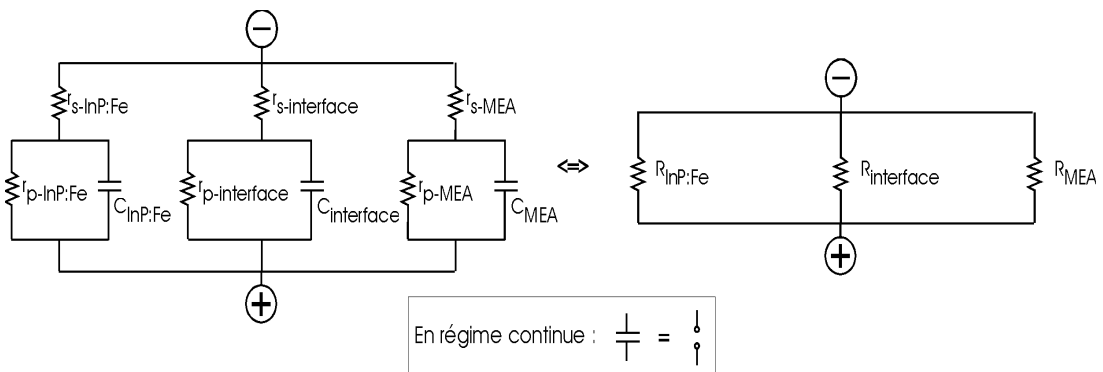


Fig. III-3 : Schéma électrique équivalent d'un modulateur SIBH confiné latéralement par de l'InP : Fe possédant des impuretés de type n localisées au niveau de l'interface de reprise en polarisation inverse continue.

Les composantes capacitatives s'annulent et on trouve, en polarisation inverse continue, que le modulateur se comporte idéalement comme trois résistances en

parallèle :  $R_{MEA}$ ,  $R_{InP:Fe}$  et  $R_{interface}$ . Dans le chapitre II, nous avons mesuré  $R_{InP:Fe}$ . Elle correspond à la résistivité du matériau InP : Fe, soit à quelques  $10^8 \Omega.cm$ . En considérant les dimensions des puces modulateurs mesurées (cf. fig. III-4), le courant qui traverse la zone InP : Fe de part et d'autre de la région active est dans la gamme des nanoampères à  $-8 V$ .

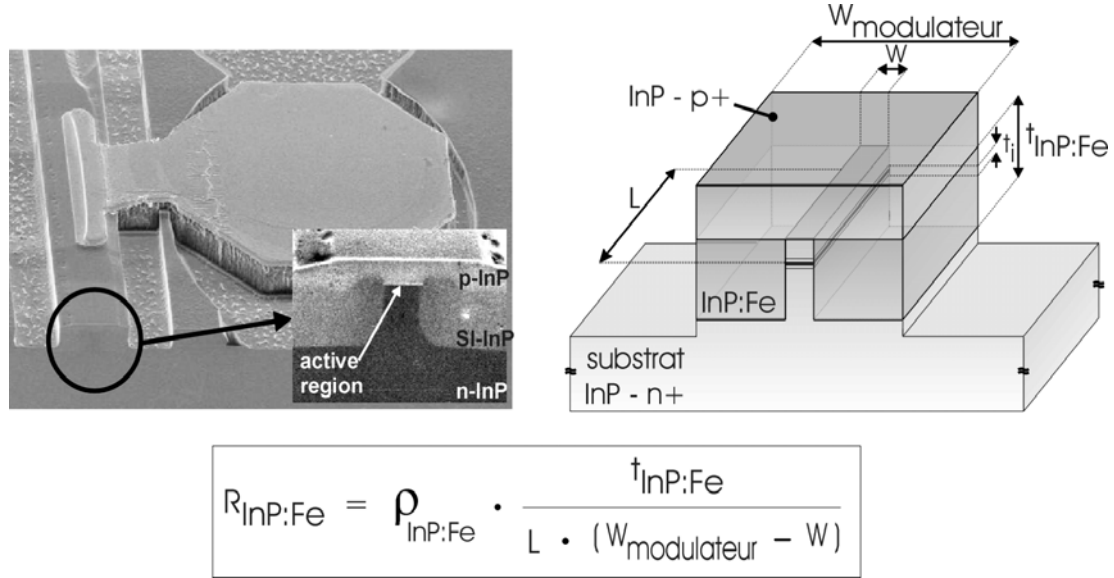


Fig. III-4 : schéma d'un modulateur SIBH confiné par de l'InP : Fe.

Les mesures en polarisation inverse réalisées au chapitre II pour comparer un modulateur SIBH avec un modulateur « Shallow-Ridge », ont été faites sur des composants de dimensions similaires. Si on tient compte de la répartition des lignes de potentiel au sein du modulateur « Shallow-Ridge », alors la largeur de la zone de région active polarisée  $W_{ZCE-SR}$  n'est pas exactement égale à la largeur du ruban  $W$ . Cependant, le schéma électrique équivalent en polarisation inverse d'un modulateur « Shallow-Ridge » (cf. fig. III-1-d) est identique à celui de la seule région active du modulateur SIBH (cf. fig. III-1-b). Dans le cas idéal, et à région active identique, le courant de fuite sur modulateur SIBH devrait donc être plus faible que celui du modulateur « Shallow-Ridge », étant donné l'augmentation de surface de la zone polarisée réelle en comparaison des dimensions du ruban dans le cas du « Shallow-Ridge ». Cependant la réalité est autre du fait des fuites présentes à l'interface de reprise pour le modulateur SIBH. Le courant de fuite mesuré sur le modulateur « Shallow-Ridge » montre néanmoins que la région active du modulateur SIBH est responsable, en polarisation inverse, seulement d'un courant de fuite dans la gamme des microampères à  $-8 V$ .

A partir de ces remarques, l'excès de courant en polarisation inverse continue sur les modulateurs SIBH est donc quasiment entièrement causé par les fuites d'interface,

représentées par la résistance  $R_{interface}$  (cf. fig. III-2 et III-3) sur les flancs du ruban. Dans la suite on caractérisera la résistance de cette interface.

En conclusion de ce paragraphe, l'hypothèse de la présence de fuites électriques situées à l'interface de reprise dans le cas des modulateurs SIBH corrobore les courants mesurés en polarisation inverse dans le chapitre II. Comparativement au cas connu d'interface buffer/substrat contaminée des transistors FET [III.19,III.20,III.21], dans notre cas les flancs des rubans sont aussi contaminés. Cependant, l'existence des courants ne remet ni en cause la forte résistivité des couches InP : Fe ni la qualité de la région active. Par conséquent, afin de réduire ces courants de fuite néfastes pour les performances de composants, il nous faudra traiter la surface de l'échantillon avant reprise MOVPE et après gravure des rubans.

Pour cela, nous allons maintenant nous intéresser aux moyens de caractérisation de l'interface de reprise, après reprise MOVPE, pour pouvoir observer l'évolution de la qualité électrique et cristallographique de celle-ci avant et après traitement.

### **III.1.2 Caractérisation de l'interface de reprise**

Dans ce paragraphe, nous allons faire l'hypothèse que nous recherchons une contamination de type  $n$  dans le Phosphore d'Indium située à l'interface de reprise. Dans le paragraphe III.2.1, nous verrons que c'est effectivement le cas en étudiant les origines possibles de la perturbation de la surface avant reprise. Comme nous l'avons précédemment vu, l'interface de reprise possède plusieurs orientations cristallographiques : le fond de gravure, orienté selon (100), et les flancs du ruban, orientés selon  $(0\bar{1}1)$ , dont les zones importantes sont les flancs de la zone active et les flancs de la partie dopée  $p$  au dessus de celle-ci, tous orientés selon  $(0\bar{1}1)$ .

Au début de notre étude, des moyens de caractérisation des flancs d'un ruban enterré n'existaient pas. Seules étaient à notre disposition des mesures conventionnelles et déjà utilisées pour la caractérisation de l'interface de reprise des transistors FET [III.19,III.20,III.21,III.22], telles que : SIMS, profilomètre électrochimique de capacité (POLARON) et effet Hall. Pour pouvoir mesurer la résistance de l'interface de reprise, puis mettre en place et enfin suivre des traitements de l'interface de reprise, nous avons dû créer de nouveaux tests. Dans les paragraphes qui suivent nous allons expliciter brièvement les principes de fonctionnement des mesures conventionnelles utilisées ici (SIMS, POLARON et Hall) ainsi que leurs limitations pour notre étude. Dans un deuxième temps, nous distinguerons deux nouvelles mesures et nous expliciterons leurs avantages et complémentarité avec les autres mesures.

### III.1.2.1 Introduction à la contamination recherchée

Comme on le verra dans le paragraphe III.2.1, les origines de la contamination de la surface de croissance avant reprise sont multiples. Cependant, les impuretés adsorbées en surface sont, dans le cas du Phosphore d'Indium, toutes majoritairement donneur (type  $n$ ). Parmi ces impuretés, trois sont particulièrement détectables : le Carbone, l'Oxygène et le Silicium que l'on suivra comme indicateurs de la présence d'une contamination de l'interface de reprise. Voyons donc comment nous pouvons détecter et suivre ces impuretés non désirées par les techniques conventionnelles.

### III.1.2.2 Les mesures SIMS

L'analyse ionique par émission secondaire ou Secondary Ion Mass Spectroscopy (SIMS) est une méthode d'analyse des matériaux fondée sur le bombardement par des ions. Elle se base sur une irradiation par des ions lourds ( $O_2^+$  ou  $Cs^+$ ) de moyenne et basse énergie (1 à 50 keV). L'interaction du faisceau incident avec le matériau se traduit par une cascade de collisions, conduisant à la fois à l'implantation des particules primaires (cf. fig. III-5-b) et à la pulvérisation de la cible (cf. fig. III-5-a) sous forme de particules chargées (ions secondaires), d'électrons et de photons. Ce sont ces particules chargées et ionisées au cours du processus de pulvérisation qui sont filtrées en masse (éventuellement en énergie) pour accéder à la composition de l'échantillon.

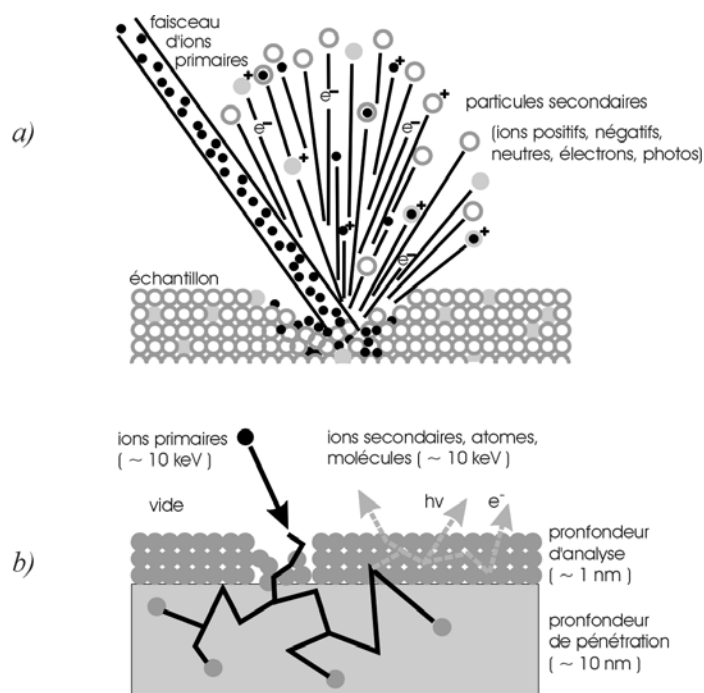


Fig. III-5 : Schéma de principe de la collision d'un faisceau d'ions primaires avec un échantillon. a) pulvérisation b) implantation.

De façon générale, le bombardement de la surface avec des ions d'Oxygène ( $O_2^+$ ) favorise la formation d'ions secondaires positifs et le Césium celle d'ions secondaires négatifs. Cela est dû au fait que l'Oxygène possède une forte électronégativité (égale à 3.44) et une forte énergie de première ionisation (égale à  $1311 \text{ kJ.mol}^{-1}$  ou  $13,618 \text{ eV}$ ). Le Césium, possède par rapport à l'Oxygène une faible électronégativité (égale à 0.79) et une faible énergie de première ionisation (égale à  $375.6 \text{ kJ.mol}^{-1}$  ou  $3.894 \text{ eV}$ ).

Si on regarde la classification périodique de Mendeleïev des éléments, on s'aperçoit que l'Oxygène et le Césium sont quasiment aux deux extrémités en termes d'électronégativité et d'énergie de première ionisation. Le choix des ions Oxygène et des ions Césium comme faisceau de pulvérisation n'est donc pas anodin. En effet, de par leurs propriétés les ions Oxygène auront tendance à capturer les électrons des atomes pulvérisés et à former des ions secondaires positifs. De plus les ions implantés d'Oxygène ont aussi tendance à capturer les électrons des autres atomes dans des liaisons fortes.

Les ions Césium ont quant à eux tendance à ne pas capturer les électrons des atomes pulvérisés (à cause de sa faible électronégativité et de sa faible énergie d'ionisation). Les ions de Césium implantés dans la surface ont tendance à diminuer le travail de sortie des électrons des autres atomes et donc à favoriser le dégagement d'électrons et par conséquent la formation d'ions négatifs.

A partir de ces remarques, on peut définir quel faisceau d'ions primaires est nécessaire pour analyser un atome ou un autre (cf. fig. III-6).

H																	He														
Li	Be															B	C	N	O	F	Ne										
Na	Mg															Al	Si	P	S	Cl	Ar										
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr														
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe														
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn														
Fr	Ra	Ac																													
																		Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
																		Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr

Fig. III-6: Tableau de Mendeleïev en fonction du faisceau d'ions primaires nécessaires pour l'analyse.

Les ions secondaires sont ensuite accélérés hors de la surface en appliquant un potentiel continu sur l'échantillon. Le SIMS ne permet donc pas l'analyse simultanée des ions positifs ou négatifs. Les ions ainsi accélérés sont envoyés dans un spectromètre de masse à quadripôle capable de discerner les masses atomiques.

Les performances générales propres de l'analyse ionique par émission secondaire des matériaux solides peuvent se résumer comme suit :

- ❖ une très grande sensibilité et de très faibles limites de détection pour la quasi-totalité des éléments de la classification périodique (quelques  $10^{12} \text{ cm}^{-3}$  pour certains éléments).
- ❖ une grande précision dans la dose d'élément analysé, étant donné l'intégration temporelle des ions secondaires.
- ❖ des limites de détection qui dépendent des éléments analysés.
- ❖ une analyse unidirectionnelle.
- ❖ une précision sur la profondeur du cratère qui varie avec l'analyse, étant donné que la pulvérisation augmente la rugosité du fond du cratère.

Dans notre étude, nous utiliserons donc les mesures SIMS pour repérer des impuretés contaminatrices de surface avant reprise d'épitaxie et pour connaître la dose présente à l'interface. La figure III-7 montre par exemple les profils SIMS de l'Oxygène, du Carbone et du Silicium d'un échantillon possédant une interface de reprise située à  $1.7 \mu\text{m}$  sous la surface.

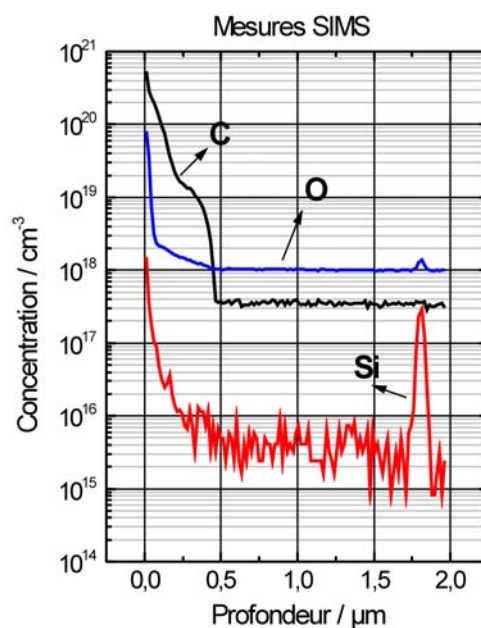


Fig. III-7 : Profils SIMS de l'Oxygène, du Carbone et du Silicium pour un échantillon possédant une interface de reprise située à  $1.7 \mu\text{m}$  sous la surface.

Sur la figure III-7, on remarque que la limite de détection du Silicium est dans la gamme des quelques  $10^{15} \text{ cm}^{-3}$  et qu'il y a une forte accumulation de Silicium au niveau de l'interface entre la couche et le substrat. L'interface de reprise de cet échantillon est contaminée. Nous reviendrons cet aspect dans le paragraphe III.2.1.

### III.1.2.3 Les mesures par profilomètre électrochimique (POLARON)

Les mesures par profilomètre électrochimique (POLARON) sont basées sur la capacité des semi-conducteurs, lorsque placés en contact avec un électrolyte approprié, à former une jonction unilatérale de type Schottky. En effet, c'est la faible densité de porteurs des semi-conducteurs ( $10^{13}$  à  $10^{19} \text{ cm}^{-3}$ ) en comparaison de l'électrolyte qui permet la création d'une zone de charge d'espace quasiment uniquement répartie dans le semi-conducteur (cf. fig.III-8).

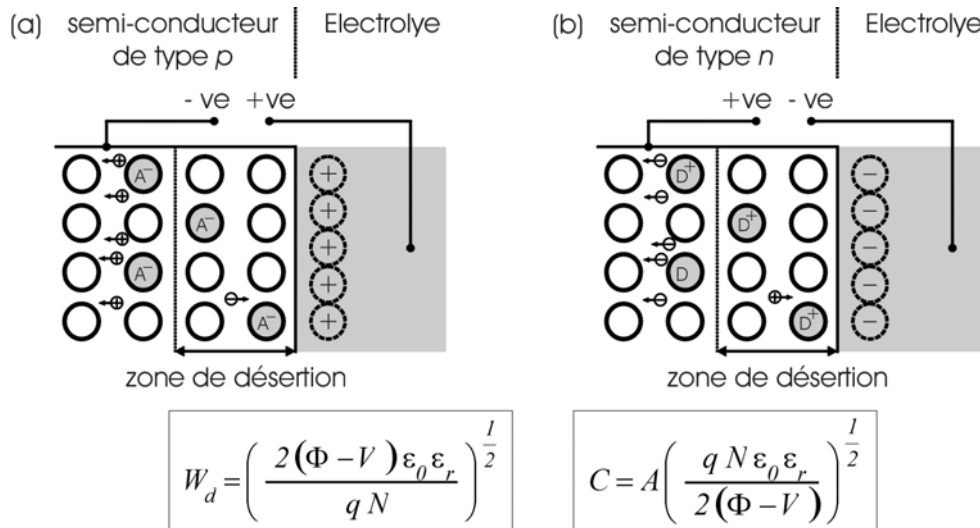


Fig. III-8 : Schéma de la jonction de type Schottky formée entre un électrolyte et un semi-conducteur de type p (a) et de type n (b).

L'utilisation d'un électrolyte permet d'avoir une dissolution du semi-conducteur, seulement elle n'a lieu qu'en présence de trous, tel que.



Il faut ainsi appliquer une différence de potentiel positive entre le semi-conducteur de type p et l'électrolyte pour graver tandis que la génération de trous est obtenue dans le semi-conducteur de type n par illumination de la zone à graver. La longueur d'onde des photons doit être inférieure à  $hc/E_g$  (où  $h$  la constante de Planck,  $c$  la vitesse de la lumière et  $E_g$  le gap du matériau) pour que l'absorption de ces derniers



gènèrent des trous dans le semi-conducteur. Le courant de trous passant du semi-conducteur à l'électrolyte est le courant cathodique et réciproquement le courant d'électrons passant de l'électrolyte au semi-conducteur est le courant anodique.

La quantité de matériau enlevée lors de l'électrolyse et donc la profondeur de gravure sont déterminées par la loi de Faraday ( $9.65 \cdot 10^4 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$ ) de l'électrolyse :

$$W_r = \frac{M}{z F \rho_m A} \cdot \int_0^t I dt \quad \text{Eq. III-2}$$

Où  $W_r$  est la profondeur de gravure,  $F$  la constante de Faraday,  $I$  le courant qui a traversé le circuit pendant l'intervalle de temps  $t$ ,  $z$  le nombre d'électrons par mole de semi-conducteur dissout,  $A$  la surface de réaction,  $M$  la masse molaire moléculaire du semi-conducteur et  $\rho_m$  la masse volumique du semi-conducteur. On peut donc suivre, la profondeur gravée si on connaît l'évolution du courant.

Une variation  $dV$  de la différence de potentiel entre l'électrolyte et le semi-conducteur implique une variation  $dQ$  de la charge d'espace donc une variation de sa capacité  $C$ . Pour une jonction abrupte, on peut relier le dopage à la capacité de la zone de charge d'espace comme suit :

$$N = \frac{I}{q \varepsilon_0 \varepsilon_r A^2} \cdot C^2 \cdot 2 \sqrt{(\Phi - V)} \quad \text{Eq. III-3}$$

Où est  $\Phi$  le potentiel interne de la jonction et  $V$  le potentiel appliqué. Dans le cas d'une jonction dite réelle, c'est à dire avec une variation graduelle de la concentration d'impuretés dans la zone de charge d'espace, l'expression précédente devient celle utilisée pour les mesures POLARON :

$$N = \frac{I}{q \varepsilon_0 \varepsilon_r A^2} \cdot C^3 \cdot \frac{dV}{dC} \quad \text{Eq. III-4}$$

Dans cette expression on retrouve que pour les semi-conducteurs de type  $n$ , la capacité de la zone de charge d'espace décroît lorsque la différence de potentiel de la figure III-8-b augmente (étant donné que son épaisseur augmente).  $dV/dC$  et  $N$  sont négatifs. De même, pour un semi-conducteur de type  $p$  polarisé comme sur la

figure III-8-a, lorsque la différence de potentiel augmente, la capacité diminue, mais  $dV/dC$  et  $N$  sont positifs.

$C$  et  $dC/dV$  sont mesurés en appliquant une tension alternative aux bornes du système électrolytique et en mesurant le déphasage avec le courant qui le traverse en régime de petits signaux.

La mesure de capacité permet d'accéder à la densité de porteurs libres cependant avec une certaine incertitude relative à la longueur de Debye ( $L_d$ ) des porteurs dans le semi-conducteur. En effet, du fait de la température et du dopage du semi-conducteur, les porteurs pénètrent un peu dans la zone de charge d'espace (désertée) d'une longueur égale à la longueur de Debye. Cet étalement du profil de concentration des porteurs dans la zone de charge d'espace induit une certaine incertitude sur les mesures de concentration, égale à environ  $3 L_d$ , sachant que :

$$L_d = \frac{1}{q} \sqrt{\left( \frac{\varepsilon_0 \varepsilon_r k T}{2 N} \right)} \quad \text{Eq. III-5}$$

Ainsi, plus le dopage est faible plus l'incertitude grandie. Le tableau III-9 donne l'évolution de la précision avec le dopage en fonction de la longueur de Debye pour quelques niveaux de dopage.

*Tableau III-9 : Evolution de la précision sur la profondeur de mesure en fonction du dopage du semi-conducteur.*

$\log N$	Précision ( $\mu\text{m}$ ) $\sim 3 L_d$
20	0.0013
19	0.004
18	0.013
17	0.04
16	0.13
15	0.4
14	1.3
13	4.0

Il existe aussi d'autres sources d'incertitude dans les mesures POLARON, telle que la différence entre la surface réelle de la surface de gravure et la surface de contact entre l'électrolyte et le semi-conducteur, comme le montre la figure III-10 d'une cellule de mesure. Le cratère ne possède pas de flancs verticaux et il existe un mouillage de la surface du semi-conducteur (du fait de l'étanchéité imparfaite entre le joint et la surface). De plus, l'oxyde présent à la surface du semi-conducteur est difficile à dissoudre par rapport au semi-conducteur donc il peut engendrer des disparités supplémentaires de la rugosité du fond du cratère. Dans le cas des semi-conducteurs de type  $n$ , la nécessité d'une illumination accroît encore ces phénomènes.

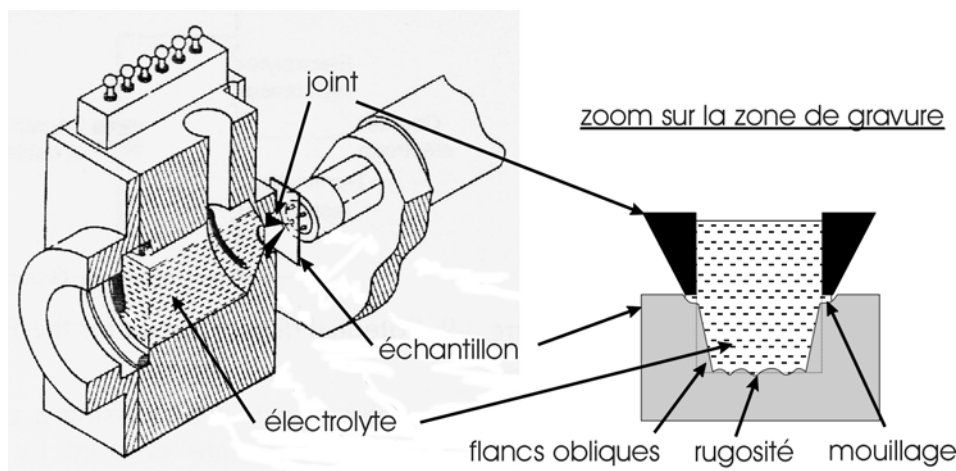


Fig. III-10 : Schéma de principe d'une cellule de mesure de POLARON et des dérives de mesure relatives à la forme du cratère de gravure.

Au même titre que les mesures SIMS, l'existence d'un cratère de gravure induit une erreur sur la précision de la mesure de profondeur étant donné les irrégularités du relief. Cependant, contrairement au SIMS, les mesures POLARON permettent d'accéder aux porteurs électriquement actifs dans le semi-conducteur.

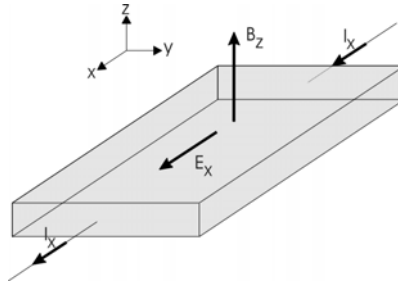
Finalement, les performances propres aux mesures par profilomètre électrochimique de densité de porteurs des matériaux semi-conducteurs peuvent se résumer comme suit :

- ❖ une précision qui diminue lorsque la densité mesurée de porteurs diminue.
- ❖ une précision qui diminue avec la profondeur.
- ❖ une précision différente pour les semi-conducteurs de type  $n$  ou  $p$ .
- ❖ l'accès à la densité de porteurs électriquement actifs.
- ❖ une analyse unidirectionnelle
- ❖ une analyse indépendante de l'origine des porteurs.

En conclusion, les mesures POLARON sont souvent le complément des mesures SIMS car elles permettent d'accéder au taux d'activité électrique d'une espèce atomique. Néanmoins, elles ne sont pas adaptées aux mesures d'interface à de fortes profondeurs.

### **III.1.2.4 Les mesures Hall**

Les mesures Hall nous renseignent sur la nature et la densité des porteurs majoritaires d'un semi-conducteur grâce à la mesure du coefficient de Hall,  $R_H$ . Considérons un barreau de semi-conducteur de largeur  $l$  et d'épaisseur  $d$  soumis à un champ électrique longitudinal  $E_x$  tel que  $\vec{E}(E_x, 0, 0)$  et un champ magnétique  $B_z$  tel que  $\vec{B}(0, 0, B_z)$  (cf. fig. III-11).



*Fig. III-11 : Représentation du champ électrique  $E_x$  et magnétique  $B_z$  dans un barreau de semi-conducteur traversé par un courant  $I_x$ .*

Sous l'action du champ électrique, les porteurs se déplacent longitudinalement avec une vitesse de dérive  $v_x$  tel que  $\vec{v}(v_x, 0, 0)$  et transportent une densité de courant  $j_x$  tel que  $\vec{j}(j_x, 0, 0)$ . Sous l'action du champ magnétique, les porteurs sont soumis à la force de Lorentz suivante :

$$\vec{F} = q \cdot \vec{v} \wedge \vec{B} \quad \text{Eq. III-6}$$

Où,  $q$  est la charge des porteurs, tel que  $\vec{F}(0, q \cdot v_x \cdot B_z, 0)$  dans la direction  $Oy$ . Ils sont donc soumis à une force transversale qui a tendance à dévier leur trajectoire en leur donnant une composante de vitesse  $v_y$  non nulle. Une composante non nulle  $j_y$  de la densité de courant a donc tendance à s'établir transversalement. Mais le circuit étant ouvert dans la direction  $Oy$ , aucun courant ne peut circuler dans cette direction. La composant  $j_y$  reste donc identiquement nulle. Des charges négatives sur une face et positives sur l'autre s'accumulent alors sur les faces latérales du barreau et créent un champ électrique transverse  $\vec{E}(0, E_y, 0)$ . Ce champ exerce sur les porteurs une force

qui, en équilibrant la force de Lorentz, maintient parallèle à l'axe  $Ox$  leur vitesse. C'est l'effet Hall, découvert par Edwin Hall en 1879.

A partir de ces observations, il est possible de les appliquer à un semi-conducteur dopé de type  $n, p$  ou compensé. Si le semi-conducteur est de type  $n$ , alors la densité de courant dans la direction longitudinale du barreau s'écrit :

$$j_{nx} = -n e v_{nx} = n e \mu_n E_x \quad \text{Eq. III-7}$$

Où  $v_{nx} = -\mu_n E_x$  est la vitesse de électrons. Dans la direction transversale  $Oy$ , la force résultante de la composante de Lorentz et du champ de Hall s'écrit :

$$F_y = -e E_y + e v_{nx} B_z = -e (E_y + \mu_n E_x B_z) \quad \text{Eq. III-8}$$

La densité de courant transversale s'écrit donc :

$$j_{ny} = n e \mu_n (E_y + \mu_n E_x B_z) \quad \text{Eq. III-9}$$

Puisque  $j_{ny} \equiv 0$  l'expression Eq. III-9 donne :

$$E_y = -\mu_n E_x B_z \quad \text{Eq. III-10}$$

Où  $E_y$  est appelé champ de Hall, la tension transversale  $V_y = l E_y$  qui en résulte est appelée tension de Hall. Il est plus commode d'exprimer ces grandeurs en fonction de la densité de courant car cette dernière est directement reliée à la grandeur mesurable qu'est le courant  $I_x$  traversant le barreau. Ainsi compte tenu des relations  $j_{nx} = n e \mu_n E_x$  et  $I_x = l d j_{nx}$ , le paramètre local qu'est le champ de Hall et la grandeur macroscopique mesurable qu'est la tension de Hall s'écrivent respectivement :

$$E_y = R_H j_{nx} B_z \quad \text{Eq. III-11}$$

$$V_y = -R_H \frac{I_x B_z}{d} \quad \text{Eq. III-12}$$

avec

$$R_H = - \frac{1}{n e} \quad \text{Eq. III-13}$$

Le paramètre  $R_H$  est appelé coefficient de Hall. Connaissant les quantités  $I_x$ ,  $B_z$  et  $d$ , la mesure de la tension de Hall  $V_y$  permet d'atteindre le coefficient de Hall  $R_H$ . Le signe de ce dernier donne le type de semi-conducteur, sa valeur donne la densité de porteurs majoritaires.

Les expressions précédentes montrent que le champ de Hall  $E_y$  est proportionnel à la densité de courant  $j_{nx}$ , le coefficient de proportionnalité a les dimensions d'une résistivité, on l'appelle  $\rho_{xy}$ , c'est la résistivité de Hall. De même, la tension de Hall  $V_y$  est proportionnelle au courant  $I_x$ , le coefficient de proportionnalité a les dimensions d'une résistance, on l'appelle  $R_{xy}$ , c'est la résistance de Hall. Ces paramètres sont donnés par :

$$\rho_{xy} = R_H B_z \quad \text{Eq. III-14}$$

$$R_{xy} = - \frac{R_H B_z}{d} \quad \text{Eq. III-15}$$

Si on complète la mesure de l'effet Hall par la mesure de la conductivité  $\sigma = n e \mu_n$ , on peut déduire la mobilité des porteurs :

$$\mu_n = - R_H \sigma \quad \text{Eq. III-16}$$

Dans le cas des semi-conducteurs de type  $p$ , le coefficient de Hall, la résistivité et la résistance de Hall ainsi que la mobilité des porteurs  $p$  s'écrivent :

$$R_H = \frac{1}{p e} \quad \text{Eq. III-17}$$

$$\rho_{xy} = R_H B_z \quad \text{Eq. III-18}$$

$$R_{xy} = - \frac{R_H B_z}{d} \quad \text{Eq. III-19}$$

$$\mu_p = R_H \sigma \quad \text{Eq. III-20}$$

Si les deux porteurs sont présents dans le semi-conducteur, alors de nature compensée, alors le coefficient de Hall s'écrit :

$$R_H = \frac{1}{e} \frac{p \mu_p^2 - n \mu_n^2}{(p \mu_p + n \mu_n)^2} \quad \text{Eq. III-21}$$

Ce modèle relativement simple de calcul du coefficient de Hall présenté ci-dessus est en bon accord avec l'expérience et permet de caractériser très correctement les semi-conducteurs, par la mesure du type, du nombre de porteurs et de la mobilité. Toutefois, il faut préciser qu'une hypothèse simplificatrice importante est implicitement contenue dans ce modèle. Cette hypothèse est que tous les porteurs d'un même type ont la même vitesse de dérive  $v_n$  pour les électrons et  $v_p$  pour les trous, alors qu'en réalité ce n'est pas ainsi car la vitesse de dérive est une valeur moyenne et donc le champ de Hall est un effet moyen.

Cette remarque est importante dans le cas qui nous concerne de la mesure de l'état de l'interface de reprise. En effet, si l'effet Hall est une mesure moyenne de la pureté du semi-conducteur, alors l'interface ne sera que plus difficile à détecter car son influence est moyennée par le reste de la couche. S.P. Watkins et al. [III.23] ont démontré que les mesures de Hall dans le cas où l'interface de reprise entre la couche non intentionnellement dopée et le substrat semi-isolant est contaminée par des impuretés de type  $n$  (cas du Silicium, du Carbone et de l'Oxygène dans l'InP), alors il était possible de faire une erreur de plus d'un ordre de grandeur sur les densités de porteurs entre les mesures faites à 77 K et à 300 K. D'autre part, ils ont démontré que la contamination d'interface de type  $n$  entre la couche épitaxiée et le substrat pouvait être détectée en assumant un modèle de double conduction : l'une relative à la couche et l'autre relative à l'interface. De ce fait il est alors possible d'accéder à la densité de porteurs et à la mobilité des porteurs de l'interface et à celles de la couche en réalisant des mesures d'effet Hall à 77 K sous plusieurs champs magnétiques (0.1 à 0.6 T).

Dans notre étude, nous n'avons pas la possibilité de faire varier le champ magnétique de nos mesures étant donné que nous utilisons un équipement de mesure possédant un aimant unique. Cependant, nous retiendrons ici une chose importante : s'il existe un état d'interface contaminé de type  $n$ , alors on devrait le voir sur les mesures de densités de porteurs et de mobilités mesurées à 300 K par comparaison aux mesures sur échantillon non contaminés. Les performances propres aux mesures

par effet Hall de densité et de mobilité de porteurs des matériaux semi-conducteurs peuvent donc se résumer comme suit :

- ❖ une mesure de densités et de mobilité de porteurs majoritaires moyenne entre tous les porteurs présents dans l'échantillon.
- ❖ une analyse volumique et isotrope.
- ❖ une analyse indépendante de l'origine des porteurs.

En conclusion, les mesures par effet Hall sont utiles pour déterminer l'état de la pureté d'un semi-conducteur, cependant elles sont faussées par l'état de l'interface entre la couche et le substrat. Néanmoins, il est possible d'observer un effet sur la mobilité à 77 K et à 300 K. Dans notre étude, nous les utiliserons donc pour observer une amélioration générale de l'état de l'interface et les confronter aux mesures SIMS. Toutefois, elles devront être complétées par des mesures que nous allons maintenant décrire.

### **III.1.2.5 Conclusions sur les mesures classiques**

Concernant les mesures conventionnelles, nous avons vu que les mesures SIMS nous permettaient d'atteindre précisément des doses en  $\text{cm}^{-3}$  d'éléments même à de fortes profondeurs ( $> 5 \mu\text{m}$ ) mais que la résolution sur l'épaisseur du pic se dégradait avec la profondeur d'observation. Donc, pour les mesures d'interface à  $5 \mu\text{m}$  de profondeur, seule la dose restera notre indicateur. Pour les mesures POLARON, elles ne nous apportent pas d'information supplémentaire pour nous aider à comprendre et à traiter l'interface de reprise entre la couche et le substrat étant donné la forte dégradation des mesures avec la profondeur de gravure. Pour les mesures Hall, nous avons observé que l'influence d'une interface contaminée se voyait sur l'évolution de la densité et de la mobilité des porteurs à 300 K.

Malgré tout, ces mesures ne sont pas suffisantes pour nous orienter vers un traitement de l'interface de reprise, elles nécessitent d'être complétées. Afin d'agir sur l'interface de reprise, il nous faut des tests plus précis, capables de détecter de faibles perturbations de l'interface indépendamment de la nature de la perturbation (impureté, dégradation cristallographique). Pour cela, nous avons développé deux nouvelles mesures : l'une capable de voir de façon très sensible la présence ou non d'un plan de charge située à l'interface et donc la présence d'une perturbation néfaste au composant. L'autre capable de mesurer une résistance d'interface de reprise dans toutes les directions cristallographiques qui nous intéressent, à savoir le fond de gravure (100) et les flancs des rubans ( $0\bar{1}1$ ) et donc de pouvoir suivre l'influence des traitements que nous allons mettre en place.



Au cours des paragraphes suivant nous allons décrire ces deux nouveaux tests et, en les combinant aux mesures précédentes, proposer une combinaison de traitements de l'interface pour améliorer les performances des composants (les performances des composants sont traitées dans le chapitre IV).

### **III.1.3 Les tests spécifiques à l'étude**

Les mesures SIMS, POLARON ou Hall sont utiles mais cependant pas suffisantes pour nous aider à résoudre le problème de la contamination d'interface. En effet, aucune d'entre elles ne permet d'accéder à l'état de l'interface de reprise sur les flancs du ruban. D'autre part, nous ne pouvons pas balayer toute la table périodique des éléments avec le SIMS afin de trouver tous les éléments s'accumulant à l'interface. Il faut un test indépendant de la nature de la contamination, capable de détecter ou non une contamination. Les mesures Hall ou POLARON sont de bons indicateurs de présence d'une contamination de l'interface, néanmoins leur précision est trop faible pour nous permettre de distinguer les influences des différents traitements que nous allons mettre en place.

Pour toutes ces raisons, nous avons créé deux nouveaux tests pour notre étude. Une mesure de capacité simple et très sensible à l'existence d'un plan de charge à l'interface (III.1.3.1) et un test I(V) capable de mesurer la résistance de l'interface sur le fond et les flancs des rubans (III.1.3.2). Ces deux nouveaux tests sont indépendants de la nature de la contamination. Au cours des paragraphes qui suivent, nous allons les expliciter et les comparer aux analyses conventionnelles SIMS et Hall.

#### **III.1.3.1 La mesure de capacité**

La mesure de capacité pour la détection d'un plan de charge d'interface consiste à mesurer la capacité d'un échantillon composé de plusieurs couches (substrat semi-isolant + couche semi-isolante, cf. fig. III-12) et à extraire l'épaisseur électrique équivalente selon la relation suivante :

$$C = \varepsilon_0 \varepsilon_r \frac{S}{t} \quad \text{Eq. III-22}$$

où  $C$  représente la capacité,  $S$  la surface du contact et  $t$  l'épaisseur de la couche,  $\varepsilon_0$  la permittivité du vide ( $= 8,85 \cdot 10^{-12} \text{ F} \cdot \text{m}^{-1}$ ) et  $\varepsilon_r$  la permittivité relative du matériau (soit 12.4 dans le cas du Phosphore d'Indium).

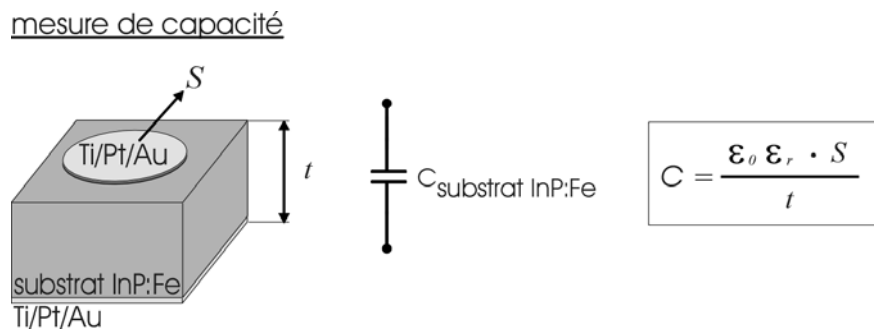


Fig. III-12 : Schéma de principe des mesures de capacité sur échantillons préparés.

Dans le cas idéal où il n'y a pas de plan de charges situé au niveau de l'interface de reprise, nous mesurons deux capacités en série (cf. fig. III-13), l'une correspondant à la couche semi-isolante et l'autre correspondant au substrat semi-isolant. Etant donnée l'épaisseur du substrat ( $350 \mu\text{m} \pm 20 \mu\text{m}$ ) et celle de la couche ( $5 \mu\text{m}$ ), la capacité totale est presque égale à la capacité du substrat (à la distribution des lignes de potentiel près) soit, pour un plot de 1 mm de diamètre, une capacité de l'ordre de 0.3 pF.

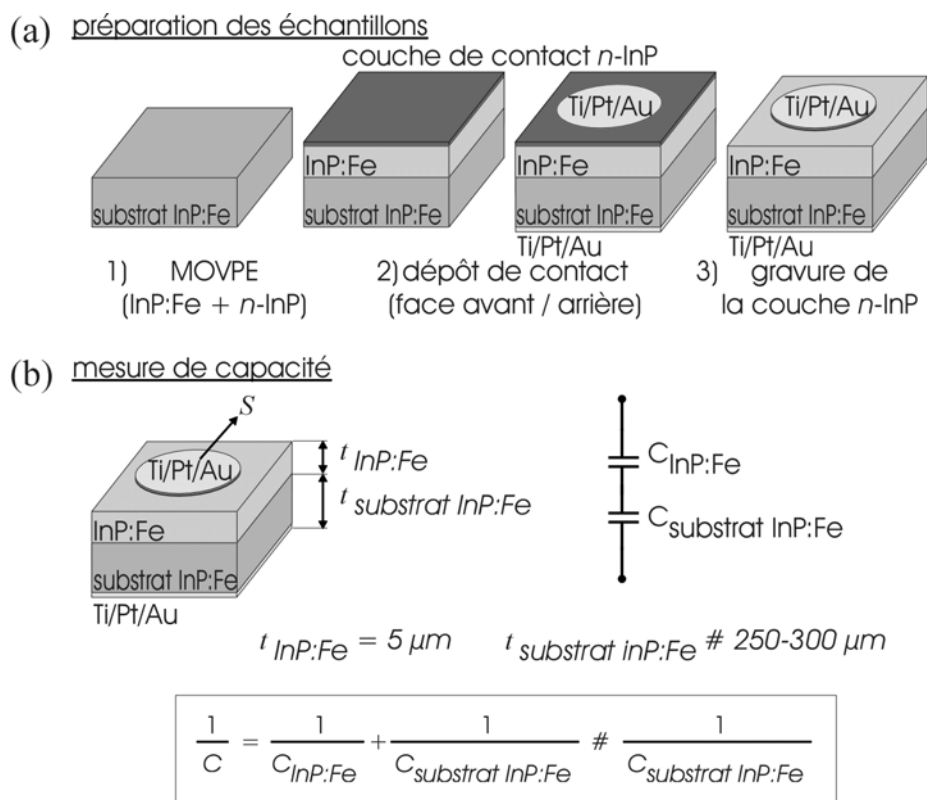


Fig. III-13 : Etapes de la préparation des échantillons pour les mesures de capacité (a) et schéma électrique équivalent des échantillons lorsqu'il n'y a pas de plan de charge à l'interface (b).

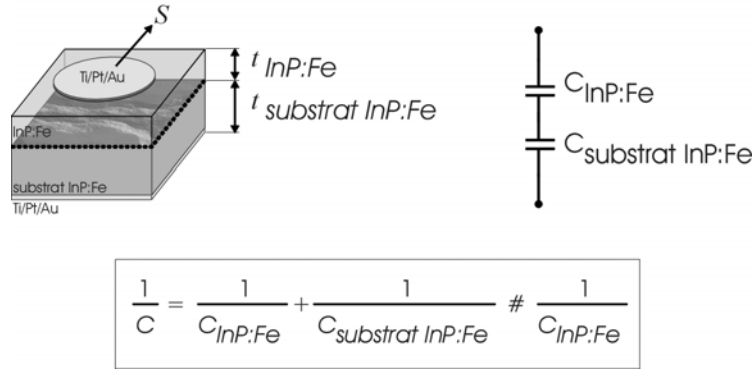
mesure de capacité avec interface contaminée

Fig. III-14 : Mesures de capacité sur les échantillons préparés lorsque l'interface de reprise est contaminée.

Si l'interface de reprise est contaminée alors il existe un plan de charge au niveau de l'interface. Dans ce cas on montre que seule la capacité de la couche semi-isolante (cf. fig. III-14), soit environ 30 pF, prédomine.

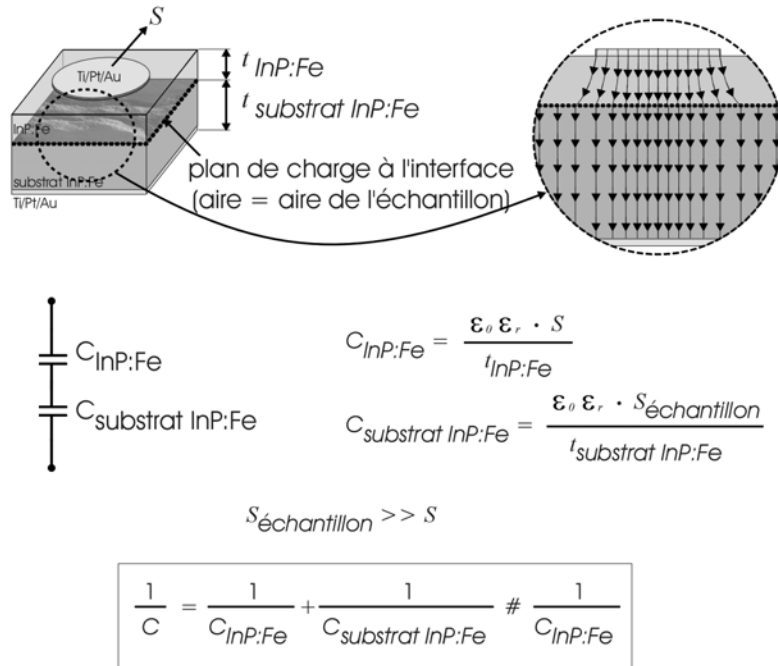
mesures de capacité avec interface contaminée

Fig. III-15 : Schéma électrique équivalent des échantillons lorsqu'il y a un plan de charge à l'interface.

En effet, du fait du montage et de la forme des échantillons, l'existence d'un plan de charge au niveau de l'interface accroît considérablement la surface de la capacité du substrat (cf. fig. III-15). On a donc toujours deux capacités en série, mais on ne

voit majoritairement que la capacité de la couche, soit pour un plot de 1 mm de diamètre, et une épaisseur de couche de 5  $\mu\text{m}$ , une capacité de l'ordre de 30 pF.

Ainsi, plus la surface de l'échantillon caractérisé est importante, plus la mesure est fiable. En effet, l'existence, même faible, d'une contamination située au niveau de l'interface de reprise a une influence à l'échelle de la taille du substrat sur ces mesures. Entre les mesures avec et sans contamination de l'interface, la capacité varie de 2 ordres de grandeurs.

Les avantages de cette mesure sont sa simplicité de mise en oeuvre et son extrême sensibilité. De plus, ces mesures sont indépendantes de la nature de la perturbation à l'interface. Que ce soit des impuretés ou des défauts cristallins, ces mesures ne nous informent que sur l'existence ou non d'un plan de charge néfaste pour les composants.

Lors de l'optimisation de l'interface de reprise (paragraphe III.2) et de la réalisation de composants, ces mesures capacitives seront utilisées comme confirmation ultime de la qualité de l'interface.

Les mesures que nous allons maintenant aborder vont nous permettre de quantifier l'état de l'interface de reprise au travers de sa résistance, et surtout d'avoir cette information dans toutes les orientations cristallographiques qui nous importent : le fond de gravure orienté selon (100) et les flancs des rubans orientés selon  $(0\bar{1}1)$ .

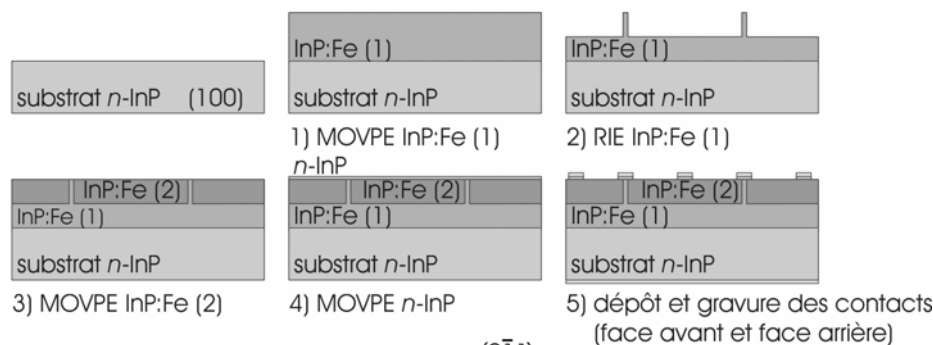
### **III.1.3.2 La mesure de courant d'interface**

Les mesures dénommées ici ISOELEC, pour ISolation-ELECtrique de l'interface sont basées sur une mesure de résistance de l'interface de reprise. Dans le paragraphe III.1.1.2, nous avons vu que les fuites existantes en polarisation inverse sur les modulateurs SIBH pouvaient être assimilées à une résistance de fuite en parallèle avec la résistance due au confinement en InP : Fe et celle de la région active du modulateur (cf. fig. III-3). Nous avons aussi remarqué qu'en comparant un modulateur SIBH avec un modulateur « Shallow-Ridge » et en mesurant la résistivité de l'InP : Fe par ailleurs, les forts courants observés en polarisation inverse sur les modulateurs SIBH étaient presque entièrement provoqués par les fuites que l'on a supposées situées dans la partie supérieure des flancs du ruban et au-dessus de la région active.

C'est sur ces remarques que sont basées les mesures ISOELEC. En effet, afin d'analyser l'état de l'interface sur les flancs des rubans, nous avons réalisé des échantillons spécifiques possédant des rubans enterrés. Pour une meilleure caractérisation du phénomène, nous avons enterré des rubans en InP : Fe (1) par de l'InP : Fe (2), le tout sur substrat d'InP dopé  $n$  et recouvert par une couche de contact aussi en InP dopé  $n$  (cf. fig. III-16-a). Si on considère que la contamination de

l'interface de reprise est de type  $n$ , alors la couche d'interface intercalée entre les deux couches d'InP semi-isolant ( $\text{InP} : \text{Fe} (1)$  et  $\text{InP} : \text{Fe} (2)$ ) devrait être aisément détectable du fait que la différence de résistivité entre l'InP : Fe et l'InP dopé  $n$  est d'au moins de 7 ou 8 ordres de grandeur (respectivement  $10^8 \Omega \cdot \text{cm}$  et  $\sim 10 \Omega \cdot \text{cm}$ ).

(a) préparation des échantillons:



(b) les différentes mesures ISOELEC:

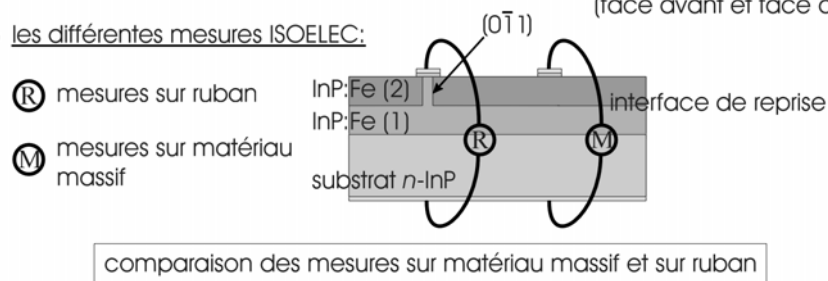


Fig. III-16 : Schéma de principe des mesures ISOELEC.

Pour mesurer la qualité électrique de l'interface de reprise entre l'  $\text{InP} : \text{Fe} (1)$  et le confinement en  $\text{InP} : \text{Fe} (2)$ , nous comparons les mesures sur matériau massif « M » ne contenant pas d'interface orientée selon  $(0\bar{1}1)$  – équivalente aux flancs des rubans – et les mesures sur rubans « R ». Etant donné que l'InP : Fe possède une résistivité assez forte ( $> 10^8 \Omega \cdot \text{cm}$ ) la faible répartition des lignes de potentiel au sein de la structure devrait nous permettre de ne pas avoir d'interaction entre les mesures « R » et les mesures « M » même si elles sont effectuées sur le même échantillon. Nous verrons dans la suite que c'est effectivement le cas et que l'espacement de  $250 \mu\text{m}$  entre les différents contacts a été suffisant pour effectuer les mesures sans perturbation des zones de mesures entre elles.

Si il existe un état de contamination de type  $n$  situé au niveau de l'interface entre les rubans  $\text{InP} : \text{Fe} (1)$  et le confinement  $\text{InP} : \text{Fe} (2)$ , alors la comparaison des mesures  $I(V)$  entre les régions « R » et « M » devrait montrer une chute de résistance du fait de la très forte différence de résistivité de l'InP dopé  $n$  et de l'InP : Fe (7 ou 8 ordres de grandeurs). Le schéma électrique équivalent de la figure la figure III-16-b devient celui de la figure III-17.

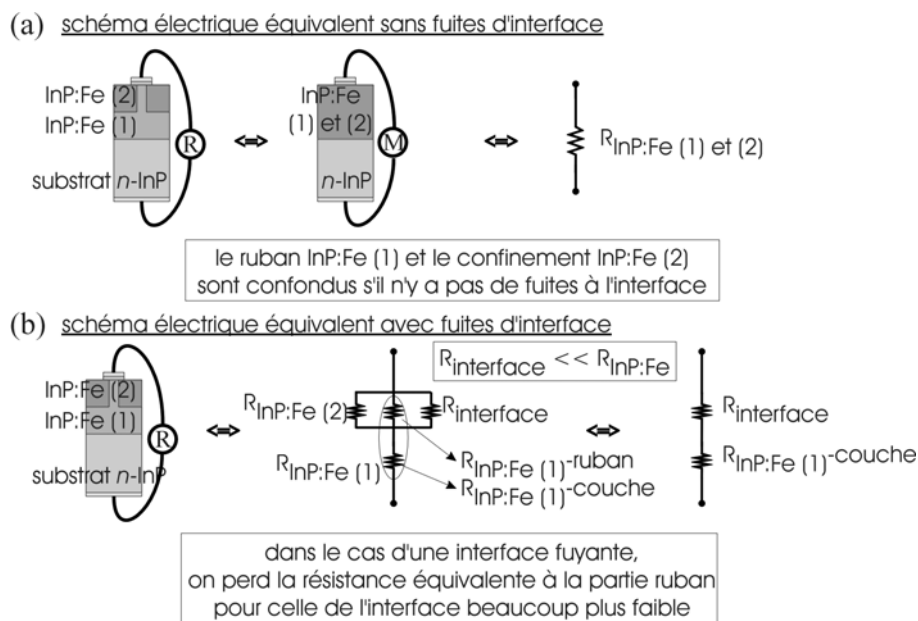


Fig. III-17 : Schéma de principe des mesures ISOELEC avec interface de reprise contaminée de type  $n$  dans l'InP.

Les mesures  $I(V)$  comparatives entre région « R » et « M » montrent une fuite électrique bien au-delà de la seule perte de résistance correspondant à la réduction d'épaisseur d'InP : Fe (2) (cf. fig. III-18).

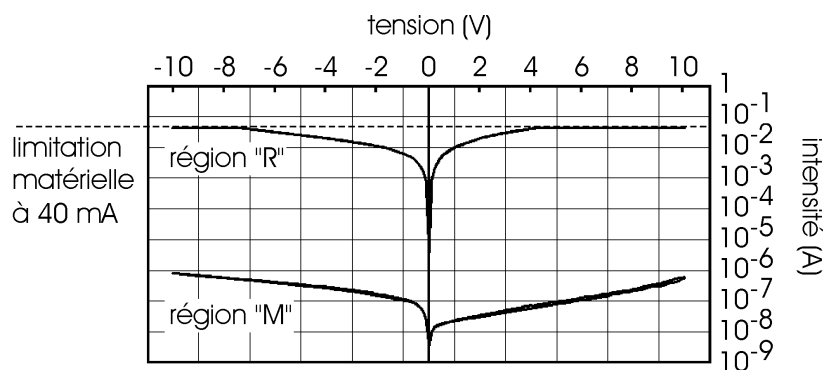


Fig. III-18 : mesures comparatives entre région « R » et « M »

Les mesures de la figure III-18 montrent que le courant de fuite passe par un autre chemin que la couche d'InP : Fe (1). En effet, nous n'avons pas clivé les échantillons en barrettes avant de les mesurer et de ce fait l'interface de reprise peut être en contact direct avec le substrat. Auquel cas, la résistance de la couche d'InP : Fe (1) (cf. fig. III-19) est court-circuitée. Dans ce cas, les mesures sur région « R » reviennent à évaluer l'ordre de grandeur de la résistance d'interface sur les flancs des rubans.

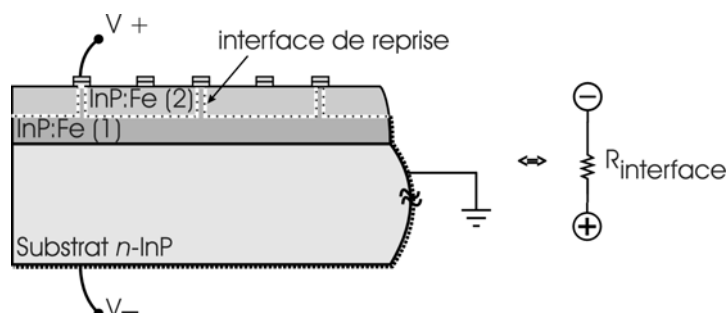


Fig. III-19 : Contact électrique entre l'interface de reprise et le substrat InP dopé n.

De la même manière que pour les mesures  $C(V)$ , cet aspect représente un avantage pour les mesures ISOELEC, car on peut à la fois observer la forte fuite sur les régions « R » et de faibles courants sur les régions « M » (dans la gamme des 10-100 nA). Si on fait le calcul de la résistivité mesurée sur les régions « M » qui doit correspondre à la somme des résistances entre les couche d'InP : Fe (1 et 2), on trouve des valeurs d'environ  $1 \cdot 10^7 \Omega \cdot \text{cm}$ . Cette valeur est un ordre de grandeur inférieure aux mesures de résistivité du chapitre I. La raison provient probablement du niveau de dopage intrinsèque des épitaxies d'InP faites au HHI (cf. tableau II-25). Rappelons que nous avons constaté une légère différence dans la pureté des couches d'InP : nid réalisées au HHI et à OPTO+, avec une amélioration pour les échantillons réalisés à OPTO+. Nous avons donc refait ces mesures ISOELEC à OPTO+ (cf. fig. III-20) et avons trouver des valeurs dans la gamme des  $10^8 \Omega \cdot \text{cm}$  en accord avec le niveau résiduel de porteur des échantillons d'InP : nid d'OPTO+.

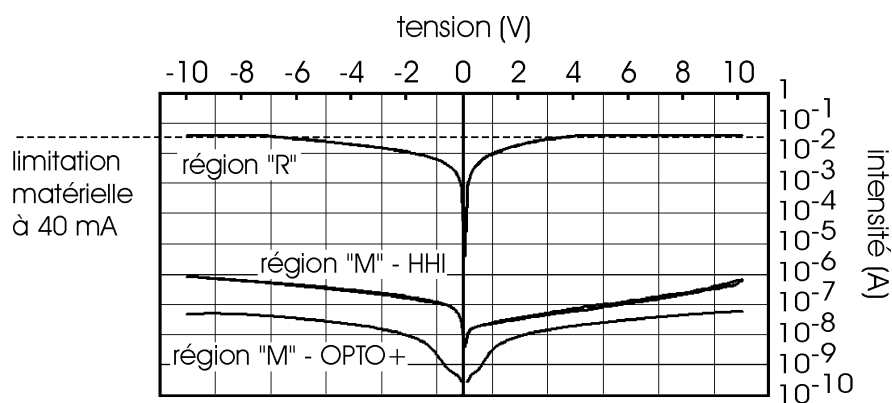


Fig. III-20 : Mesures  $I(V)$  comparatives sur région « R » et « M » pour des échantillons réalisés à OPTO+.

Dans le but d'observer de manière significative l'état de l'interface sur les flancs des rubans par les mesures ISOELEC, nous n'avons pas clivé les échantillons sous forme de barrettes. Les mesures  $I(V)$  sur régions « R » s'échelonnent entre  $10^{-2}$  A et

$10^{-9}$  A, tandis que les mesures sur régions « M » sont dans la gamme des  $10^{-9}$  A pour des surfaces de contact et des volumes de matériau identiques. Dans ce cas, l'amplitude de sensibilité est de 7 ordres de grandeur en intensité alors que sur les barrettes on ne voit qu'une faible diminution de la résistance sur seulement un voire deux ordres de grandeur. Ce grand écart des mesures sur échantillon non clivé est un donc avantage si on cherche à évaluer les influences de différents traitements de l'interface de reprise, comme on le verra par la suite.

D'autre part, pour les mesures sur région « R », le courant passe à la fois sur les flancs des rubans ( $0\bar{1}1$ ) et le fond de gravure (100), ce qui nous permet de voir l'évolution de l'interface dans toutes les directions cristallographiques indépendamment de la nature de la perturbation (impureté ou dégradation cristalline). Le test ne voit que l'existence d'un chemin de courant de fuite.

### **III.1.3.3 Conclusions sur les mesures spécifiques à cette étude**

Nous avons créé deux nouvelles mesures nous permettant d'accéder à l'état de l'interface de reprise entre le ruban et le confinement InP : Fe dans toutes les directions cristallographiques : des mesures de capacité et des mesures de courant d'interface.

Pour les mesures de capacité, nous avons démontré qu'elles sont très sensibles à l'existence d'un plan de charge situé au niveau de l'interface. D'autre part, grâce à ces mesures on peut suivre l'évolution ou la disparition de celui-ci sur deux ordres de grandeur de capacité dans la gamme 0.1 – 30 pF.

Les mesures ISOELEC sont quant à elles dédiées à la mesure d'un courant d'interface. Elles consistent à comparer deux régions du substrat : l'une possédant un ruban enterré et l'autre non. Dans le cas où il n'y a pas de contamination au niveau de l'interface de reprise, les deux régions doivent être identiques. Dans le cas où l'interface est contaminée, on mesure le courant d'interface. Les mesures sur échantillon avec interface contaminée ont montré qu'il y avait une différence de 7 ordres de grandeur entre le courant d'interface ( $10^{-2}$  A) et celui dans le matériau massif ( $10^{-9}$  A), ce qui confère à ces mesures une très grande sensibilité.

En conclusion, combinées aux mesures SIMS et Hall, nous avons à notre disposition quatre mesures pour évaluer et suivre le nettoyage de l'interface de reprise dans toutes les orientations cristallographiques qui nous intéressent et indépendamment de la nature de la perturbation responsable des courants de fuite sur les modulateurs du Chapitre II.



Maintenant, nous pouvons nous intéresser aux origines de la contamination de l'interface de reprise et proposer différents traitements que l'on suivra avec les quatre indicateurs précédents.

### **III.2 Les différents traitements avant reprise MOVPE**

Dans le chapitre II, nous avons remarqué que pour réaliser des modulateurs électroabsorbants sur substrat InP confiné par de l'InP : Fe, la bonne qualité de la région active et celle de la couche semi-isolante n'étaient pas suffisantes. En effet, au sein de l'interface de reprise entre le ruban modulateur et le confinement InP : Fe, une certaine perturbation a lieu, avec une influence drastique et néfaste sur les performances des composants.

Préalablement et comme dans le cas des transistors FET, nous avons supposé l'existence d'un canal de conduction de type  $n$  situé au niveau de l'interface substrat/couche. Cependant nous avons supposé qu'il était de même nature sur le fond (100) et sur les flancs des rubans ( $0\bar{1}1$ ), et nous avons cherché par quels moyens nous pouvions l'observer de manière fiable.

Nous allons maintenant confirmé l'existence de ce canal de conduction de type  $n$  dans le Phosphore d'Indium, qui se crée sur toute la surface (orientée selon (100) et ( $0\bar{1}1$ ) et future interface de reprise) et rechercher ses origines et les solutions pour le réduire.

#### **III.2.1 Les origines possibles de la perturbation de l'interface de reprise**

Précédemment, nous avons remarqué l'utilité de graver les rubans dans un équipement séparé de celui de la reprise MOVPE (meilleure optimisation des gravures, meilleur contrôle, meilleure observation). Cependant, cela implique que la surface des échantillons entre la gravure et la reprise voit un certain nombre de traitements volontaires et involontaires (mesure de hauteur des rubans, analyse MEB, nettoyage, dépoussiérage, attaque chimique, stockage, exposition à diverses atmosphères...).

Ces multiples manipulations des échantillons entre les étapes de gravure et de reprise de croissance sont responsables d'une contamination de la surface, largement étudiée dans la littérature [III.3 à III.25]. Les opinions des auteurs divergent souvent sur l'origine principale de la contamination ou les mécanismes de contamination, cependant tous s'accordent sur deux points :

- ❖ les éléments responsables de la création d'un canal de conduction de type  $n$  situé à l'interface entre la couche et le substrat sont principalement le Silicium, l'Oxygène et le Carbone [III.18 à III.25]. Tous trois sont actifs comme dopants majoritairement de type  $n$  dans l'InP et provenant des oxydes natifs qui se forment à la surface (la formation des oxydes peut être accentuée par une autre source de contamination).
- ❖ Les origines de ces contaminants de surface peuvent être multiples : la gravure des rubans, les solutions chimiques de nettoyage avant reprise, l'atmosphère du laboratoire et l'eau désionisée de rinçage des échantillons [III.3-III.8,III.16,III.18].

Si l'on reprend la figure III-7, on s'aperçoit que dans notre cas, c'est le Silicium qui s'accumule de façon plus marquée que le Carbone ou l'Oxygène au niveau de l'interface avec le substrat. Ceci est dû au fait que la limite de détection du SIMS est plus faible pour le Silicium que pour le Carbone ou l'Oxygène. Pour cette raison, nous avons choisi le Silicium comme traceur de la contamination d'interface. Cette tendance s'est confirmée être le cas à la fois pour les échantillons réalisés au HHI et à OPTO+, ce qui a facilité notre travail.

Les remarques issues de la littérature sur la contamination d'interface sous-entendent une chose : ni la pureté de l'atmosphère dans le réacteur MOVPE, ni celle des précurseurs n'est responsable de la contamination de l'interface de reprise. Nous avons redémontré ces aspects en effectuant une épitaxie avec plusieurs interruptions de croissance sans sortir l'échantillon du réacteur MOVPE. Nous avons alors observé un seul pic Silicium situé au niveau de l'interface initiale avec le substrat (cf. fig. III-21).

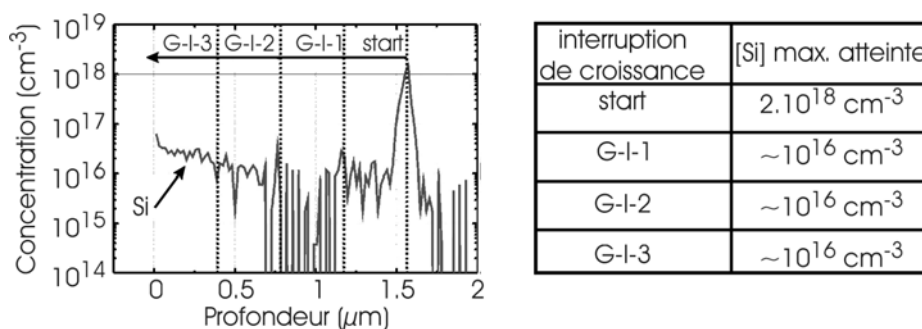


Fig. III-21 : Profil SIMS de l'évolution du Silicium dans un échantillon avec interruptions de croissance.

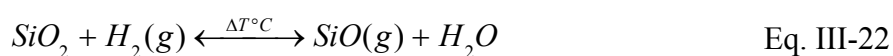
Pendant la croissance nous avons stoppé trois fois le processus. Avant le début de la croissance « start », nous effectuons un test de fuite du réacteur en observant

l'évolution du vide statique (entrée avale des gaz et évacuation du réacteur fermées) après avoir pompé le réacteur à sa pression limite (< 1 mbar) pendant un certain temps. A la première interruption de croissance « G-I-1 », le suscepteur a été refroidi jusqu'à la température ambiante (25°C atteint au bout de 30 minutes environ) puis chauffé de nouveau à la température de croissance, pour le dépôt de la couche suivante. A la seconde interruption de croissance « G-I-2 », l'échantillon a de nouveau été refroidi jusqu'à la température ambiante, puis nous avons effectué un test de fuite comme décrit précédemment. Ensuite, nous avons redémarré l'épitaxie. A la troisième interruption de croissance « G-I-3 », le suscepteur a été refroidi à température ambiante, puis nous avons réalisé une purge sous Azote à pression atmosphérique (1000 mbar) pendant 5 minutes avant de reprendre le processus entier (test de fuite puis épitaxie).

La figure III-21 montre seulement un pic de Silicium situé au niveau de la première interface, soit la seule pour laquelle l'échantillon est sorti du réacteur. Cette expérience a été menée dans les conditions de reprise pour la planarisation, c'est à dire à 700°C – 100 mbar avec ajout de TBCl tel que MFR TBCl/TMIn = 10. Etant donné qu'on ne voit aucun pic de Silicium sur toute la couche sauf à la première interface, le TBCl n'a pas non plus était jugé comme source potentielle de contamination.

En complément de cette expérience, nous avons effectué un autre test avec des interruptions de croissance, mais cette fois en sortant l'échantillon du réacteur : une première fois seulement dans la boîte à gant et une deuxième fois dans le laboratoire. Nous avons alors observé des pics de Silicium au niveau des deux interruptions de croissance de l'ordre de quelques  $10^{17} \text{ cm}^{-3}$ .

Dans le cas qui nous concerne, en plus des sources potentielles mentionnées dans la littérature sur les origines de la contamination d'interface, nous devons en ajouter une spécifique au tube interne (Liner) du réacteur. Le liner est en quartz à base de Silice. Jusqu'à présent, nous avons effectué chaque épitaxie dans un Liner propre et sur un suscepteur propre dans l'idée d'éviter les contaminations par interactions entre croissances successives de natures différentes. Cependant, la nature du Liner représente une source de contamination Silicium potentielle si l'on considère la réaction suivante avec l'Hydrogène que nous utilisons comme gaz vecteur au cours de l'épitaxie :



Nous avons effectivement observé un effet du dépôt sur les parois du Liner sur la pureté du matériau épitaxié grâce à des mesures par effet Hall sur des couches

d'épaisseur identique et épitaxiées dans les mêmes conditions, mais épitaxiées successivement dans le même Liner et sur le même susceptible. Le tableau III-22 montre que plus l'épaisseur déposée dans le Liner, augmente meilleure est la mobilité ainsi que la densité de porteurs résiduels et aussi plus faible est la contamination Silicium à l'interface mesurée par SIMS. Les mesures de Silicium sont ici données en coups car elles viennent du HHI où il n'existait pas d'échantillon de référence du Silicium dans l'InP pour étalonner en concentration les mesures de Silicium.

*Tableau III-22 : Mesures par effet Hall à température ambiante (300 K) de couches de 3  $\mu\text{m}$  d'épaisseur épitaxiées à 700°C – 100 mbar successivement dans le même Liner et sur le même susceptible et contamination Si à l'interface mesurée par SIMS.*

Estimation de l'épaisseur déposée sur les parois du Liner avant épitaxie	$N_{300}$ ( $\text{cm}^{-3}$ )	$\mu_{300}$ ( $\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ )	Si accumulé à l'interface (coups)
1 $\mu\text{m}$	$1.2 \cdot 10^{16}$	3216	531
4 $\mu\text{m}$	$8.7 \cdot 10^{15}$	3327	346
7 $\mu\text{m}$	$3.7 \cdot 10^{15}$	4063	146

Concernant les autres origines potentielles de la contamination de l'interface de reprise entre la couche épitaxiée et le substrat (la gravure, le nettoyage, l'atmosphère du laboratoire et le rinçage à l'eau désionisée), nous n'avons pas essayé de vérifier laquelle ou lesquelles étaient vraiment préjudiciables pour les composants. Nous nous sommes plutôt orientés vers le développement d'un procédé de nettoyage permettant d'éliminer toutes les sources potentielles en une seule étape. Pour ce faire, nous nous sommes basés sur les observations précédentes : tout ce qui est responsable d'une contamination de l'interface de reprise a une origine externe au réacteur ou est présent au tout début de la croissance. Ainsi, si on veut éviter la contamination, il faut nettoyer la surface une fois dans le réacteur et attendre, en simulant le début d'une épitaxie, que la contamination qui est entrée ou celle qui est dans le réacteur, mais seulement au début de la croissance, disparaisse.

Dans le paragraphe suivant nous allons décrire plus en détail les traitements mis au point avant de commencer l'épitaxie afin d'éliminer complètement toute traces de contamination de type  $n$  entre la couche et le substrat. Les résultats sur les composants sont traités dans le chapitre IV suivant.

### **III.2.2 Les traitements de l'interface de reprise**

Afin de traiter efficacement l'interface de reprise, nous avons mis en place une succession de traitements hors (*ex-situ*) et dans (*in-situ*) le réacteur MOVPE. Ensuite, nous avons mesuré leurs impacts grâce aux quatre indicateurs précédemment décrits (SIMS, Hall, mesures de capacité et mesures ISOELEC). Le traitement de l'interface étant un point clé de la technologie SIBH. Il a été largement étudié mais la littérature reste très incomplète sur la solution à employer pour éliminer totalement la contamination *n* responsable de la dégradation des performances des composants.

Malgré tout, à partir de nos observations et des indices issus de la littérature, nous allons démontrer qu'il n'existe pas de solution parfaite mais seulement une combinaison de traitements à effectuer en fonction de l'origine de la contamination principale de l'interface. Dans cette étude, nous avons solutionné le problème pour notre mode opératoire.

Dans un premier temps nous avons cherché à améliorer le nettoyage de la surface après gravure des rubans et avant introduction de l'échantillon dans le réacteur MOVPE. Dans une deuxième étape, une fois l'échantillon dans le réacteur, nous avons étudié différentes méthodes de nettoyage de l'atmosphère avant croissance ainsi que la réduction des sources potentielles de contamination interne au réacteur. Les résultats sont présentés dans les paragraphes suivants en deux parties respectivement concernant les traitements *ex-situ* (III.2.2.1) et *in-situ* (III.2.2.2).

#### **III.2.2.1 Les traitements ex-situ de l'interface de reprise**

Il existe deux raisons principales pour lesquelles il est préférable de nettoyer la surface de l'échantillon avant la reprise MOVPE (traitement *ex-situ*) et non pas directement dans le réacteur (traitement *in-situ*). L'une est relative à la gravure choisie pour former les rubans et l'autre au stockage des échantillons. Rappelons que nous nous attachons ici à résoudre le problème de la contamination d'interface dans le cas de modulateurs SIBH sur substrat InP.

A part les gravures humides chimiques des rubans, les gravures sèches (type RIE, ICP) à base de plasma ont tendance à déposer des résidus polymères sur la surface de l'échantillon et à endommager la surface, en créant notamment une rugosité sur quelques nanomètres (typiquement 100 nm [III.6]). L'élimination de la pollution et la restauration de la surface sont aisément réalisables en combinant une attaque à base d'acide suivie d'une exposition à un plasma d'Oxygène. Ce nettoyage *ex-situ* est préférable à un nettoyage *in-situ* pour deux raisons : d'une part c'est une méthode courante et bien rodée et d'autre part elle présente la possibilité de contrôler la surface après nettoyage, contrairement à un traitement *in-situ*.

L'autre raison pour laquelle il est préférable d'effectuer un nettoyage *ex-situ* est le temps et la façon dont sont stockés les échantillons. Cela influence la formation d'oxydes natifs sur la surface [III.8,III.9] et l'adsorption d'impuretés (Silicium, Carbone...). Excepté la dégradation cristallographique de la surface, ce sont ces oxydes et les impuretés adsorbées qui sont responsables de la création d'un canal de conduction de type *n* au niveau de l'interface de reprise. En effet, on ne connaît pas exactement toutes leurs origines potentielles, notamment s'il existe une contamination qui entre dans le réacteur ou encore qui est déjà présente dans celui-ci et disparaît avec le début de la croissance contaminant malgré tout la surface. Le nettoyage de la surface doit pour ceci être réalisé en deux étapes : *ex-situ* et *in-situ*. Le nettoyage *ex-situ* doit être le plus performant possible pour faciliter le nettoyage *in-situ*. La littérature confirme ce raisonnement avec les propositions de différents auteurs d'ajouter au programme d'épitaxie une séquence de nettoyage en début de procédé de reprise [III.13,III.18,III.25,III.26,III.27].

Partant de ce principe nous avons testé trois nettoyages *ex-situ* différents (A, B et C) et avons mesuré leurs effets sur la contamination de la surface après gravure. D'abord par des mesures Hall (cf. tableau III-23) puis, pour le meilleur des échantillons, par des mesures SIMS, des mesures de capacité et des mesures ISOELEC.

Tableau-III-23 : Mesures moyenne (sur 10 mesures) par effet Hall à température ambiante (300 K) de couches d'InP de 3  $\mu\text{m}$  d'épaisseur épitaxiées à 700°C – 100 mbar avec différents nettoyages de la surface avant croissance.

Nettoyage	$N_{300}$ en $\text{cm}^{-3}$	$\mu_{300}$ en $\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
A	$4.3 \cdot 10^{15}$	2310
B	$4.4 \cdot 10^{15}$	2857
C	$3.7 \cdot 10^{15}$	2943

Les mesures Hall n'ont été effectuées qu'à 300 K, cependant le nettoyage C semble le plus approprié. Les valeurs de mobilité et de dopage résiduel restent malgré tout médiocres et l'amélioration de faible ampleur car il existe toujours un certain canal de conduction de type *n* à l'interface, dont la conductivité est la moyenne de celle de la couche et de celle de l'interface contaminée. Le seul traitement *ex-situ* n'est donc pas suffisant pour éliminer toute la contamination de la surface.

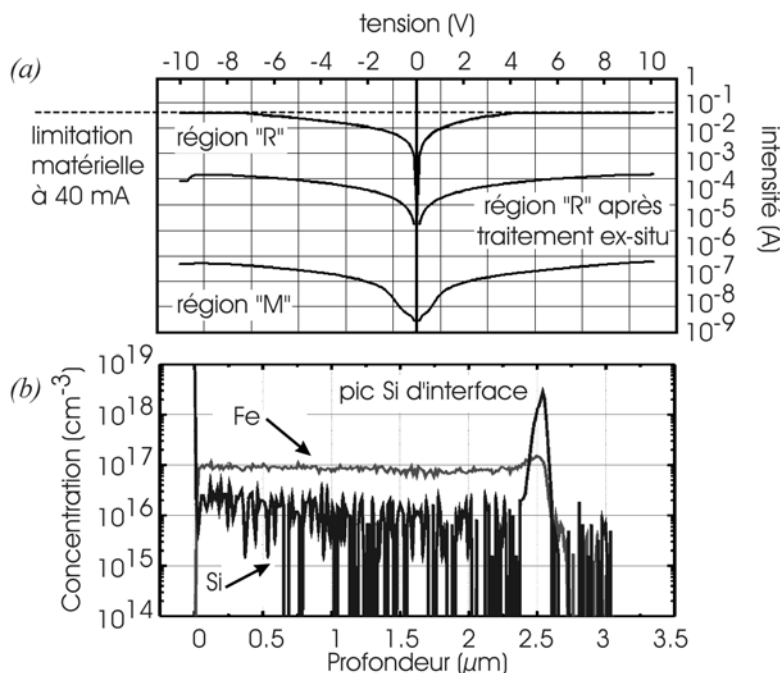


Fig. III-24 : Mesures ISOELEC et SIMS de l'échantillon préparé avec le nettoyage C.

Ceci est confirmé par les mesures de capacité sur l'échantillon C qui ont montré des résultats dans la gamme des 30 pF, significatif de la présence d'un plan de charge à l'interface. De plus, les mesures ISOELEC ont donné des courants dans la gamme des 0.1 mA à  $-10$  V (cf. fig. III-24-a) et les mesures SIMS ont montré que le pic Silicium de l'interface n'avait ni diminué ni disparu (cf. fig. III-24-b).

En conclusion, le traitement *ex-situ* de la surface avant reprise est un paramètre important pour améliorer l'état de l'interface de reprise comme le montre les mesures précédentes. Cependant, la contamination restante est suffisante pour engendrer des courants de fuites sur les régions de reprise de croissance « R » des échantillons ISOELEC de trois ordres grandeur supérieurs au courant observé sur les parties massives « M ». Afin de pallier ce problème, voyons donc maintenant comment, en associant ce nettoyage *ex-situ* à plusieurs traitements *in-situ*, il est possible de complètement éliminer la contamination de l'interface.

### III.2.2.2 les traitements in-situ de l'interface de reprise

Comme nous l'avons précédemment cité, il n'existe pas de solution idéale pour éliminer toute la contamination de type *n* présente au niveau de l'interface de reprise. La littérature décrit des solutions qui sont adéquates pour des filières technologiques spécifiques, mais peut néanmoins nous aider à choisir parmi différentes solutions. Parmi les solutions proposées, deux nous ont semblé intéressantes :

- ❖ Un recuit thermique de la surface avant croissance afin de désorber un maximum d'impuretés adsorbées [III.9,III.17,III.25,III.28].
- ❖ Un décapage *in-situ* de la surface à l'aide du précurseur Chloré utilisé pour la planarisation des reprises [III.10-12,III.27,III.29].

Nous avons testé ces traitements en complément du nettoyage *ex-situ* C et nous avons suivi leur influence avec nos quatre indicateurs. Les résultats de mesures Hall, présentés dans le tableau III-25, mettent en évidence une amélioration drastique avec un gain d'un ordre de grandeur sur la densité de porteurs résiduels et une forte augmentation de la mobilité. De plus, les mesures à 300 K et à 77 K sont similaires ce qui corrobore l'absence de contamination résiduelle de l'interface couche/substrat.

*Tableau III-25 : Résultats de mesures par effet Hall sur échantillon traité ex-situ et in-situ pour une couche d'InP de 3  $\mu\text{m}$  d'épaisseur épitaxiée à 700°C – 100 mbar et mesure SIMS de la contamination Si d'interface.*

échantillon	$N_{300}$ (/cm <sup>-3</sup> )	$N_{77}$ (/cm <sup>-3</sup> )	$\mu_{300}$ (/cm <sup>2</sup> V <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> )	$\mu_{77}$ (/cm <sup>2</sup> V <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> )	Silicium accumulé à l'interface (coups)
nettoyage C + recuit + gravure	$9.6 \cdot 10^{13}$	$1.1 \cdot 10^{14}$	4378	158705	197

A 77 K, la mobilité atteint même la valeur record de plus de 150 000 cm<sup>2</sup> V<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup>. D'autre part, les mesures de capacité sur ces échantillons conduisent à une amélioration de deux ordres de grandeur avec des valeurs dans la gamme des 0.3 pF. Cette faible capacité démontre l'absence d'un plan de charge situé au niveau de l'interface couche/substrat. En effet, la jointure électrique entre la couche et le substrat sur le plan (100) est telle que l'interface est électriquement identique à la couche et au substrat et, comme explicité dans le paragraphe III.1.3.1, on mesure une capacité équivalente à la somme substrat+couche sans pouvoir distinguer l'un de l'autre.



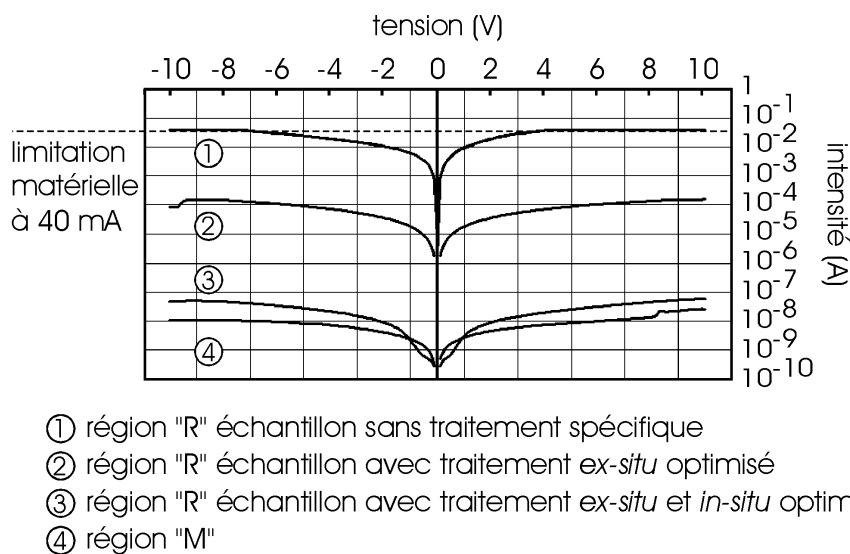


Fig. III-26 : Mesures ISOELEC sur échantillon préparé avec le nettoyage C et combiné à un recuit puis une gravure *in-situ*.

Les mesures ISOELEC sur ces échantillons montrent que dans toutes les directions cristallographiques que possède l'interface de reprise (flancs orientés selon  $(0\bar{1}1)$  et fond orienté selon  $(100)$ ), la jointure électrique entre la couche et le substrat est excellente (cf. figure III-26). En effet, les courants mesurés sur les zones « R » et « M » sont quasiment identiques, ce qui est la preuve que l'on ne différencie plus le ruban dans le matériau massif. En d'autres termes la résistivité de l'interface de reprise est dans la gamme des  $10^8 \Omega \cdot \text{cm}$  et ne permet plus de la distinguer des matériaux qui l'entourent.

Pour ces échantillons, nous avons remesuré par SIMS (cf. fig. III-27) le Carbone, l'Oxygène et le Silicium sur toute la couche pour les comparer aux profils de la figure III-7. Le profil *a*) de la fig. III-27 correspond à un échantillon épitaxié dans les anciennes conditions standard de reprise, alors que le profil *b*) de la fig. III-27 correspond à un échantillon réalisé dans les conditions de reprise avec présence de TBCI sur  $5 \mu\text{m}$ . A l'interface de reprise à  $5 \mu\text{m}$  de profondeur, le pic Silicium atteint seulement  $1 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ , soit plus d'un ordre de grandeur inférieur au cas du traitement *ex-situ* seul (profil *a*)). Ces deux mesures ont été effectuées sur le même équipement d'analyse SIMS étalonné pour voir le Carbone, l'Oxygène et le Silicium dans l'InP. Sur le profil *b*) le Silicium est quasiment dans la limite de détection.

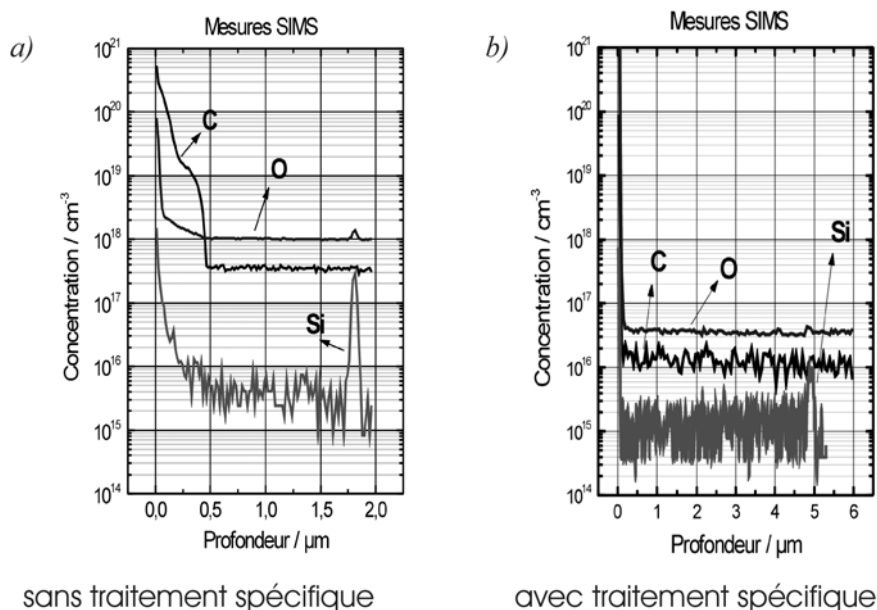


Fig. III-27 : Mesures SIMS sur échantillon préparé avec un nettoyage *ex-situ* seul (a) et avec le traitement *in&ex-situ* (nettoyage C combiné à un recuit puis une gravure *in-situ*) (b).

Entre les deux profils SIMS, les limites de détection du Carbone, de l'Oxygène et du Silicium ont été améliorées pour mieux observer les phénomènes d'accumulation à l'interface de reprise. En conséquence, on observe que les niveaux de Carbone et d'Oxygène ont aussi remarquablement diminué à l'interface et sur le reste de la couche. Cette réduction notable pourrait être attribué à la seule qualité de l'interface de reprise, cependant comme nous observons cela sur les 5 μm de la couche, nous l'attribuons plutôt à la présence de TBCL au cours de la croissance.

En conclusion, la combinaison traitement *ex-situ/in-situ* s'est avérée concluante. Les mesures Hall réalisées au HHI, qui présentaient des valeurs faibles comparativement à celles d'OPTO+, sont maintenant à un niveau comparable voire meilleures. Sur les mesures SIMS, on ne voit quasiment plus d'accumulation Silicium à l'interface et les niveaux de Carbone et d'Oxygène dans la couche ont nettement réduit. Les mesures de capacité, malgré leur grande sensibilité, ne distinguent plus la couche du substrat, car l'interface a atteint le même niveau de qualité électrique. Enfin, les mesures ISOELEC ne différencient plus non plus le ruban du matériau qui l'entoure.

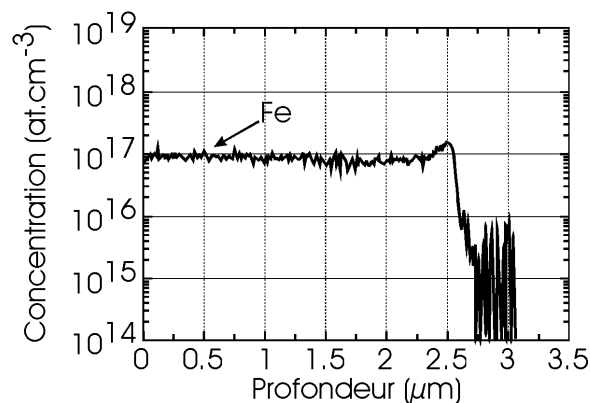


Fig. III-28 : Mesures SIMS du profil de Fer sur un échantillon traité *ex-situ* et *in-situ*.

En plus des ces résultats, nous avons réexaminé la résistivité de l'InP : Fe et remesuré le niveau de concentration de Fer sur la totalité de la couche. Les résultats montrent que la qualité semi-isolante de l'InP : Fe est inchangée par rapport aux optimisations faites dans le chapitre II, avec des valeurs de résistivité supérieures à  $3 \cdot 10^8 \Omega \cdot \text{cm}$ . Le profil de Fer dans la couche est constant (cf. fig. III-28) avec un niveau moyen à  $1 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  malgré l'ajout de TBCl au cours de la croissance.

### **III.2.3 L'état de l'interface de reprise après optimisation**

Depuis le début de cette étude, les conditions de reprise MOVPE pour l'enterrement de rubans modulateurs sur substrat InP ont beaucoup évolué. On est passé de conditions de croissance sans ajout de Tertio-Butyle de Chlore et sans traitement spécifique de l'interface de reprise, à des conditions optimisées pour la planarisation sur des rubans hauts et fins avec un traitement *ex-situ* puis *in-situ* de la surface avant reprise pour éliminer toute la contamination de type *n*, néfaste pour les performances des composants.

Dans le but d'avoir une vision globale de l'évolution des performances des échantillons test avant de réaliser des composants modulateurs avec toutes les étapes optimisées, le tableau III-29 retrace l'évolution des paramètres matériau et de l'interface de reprise avant et après optimisation.

Tableau III-29 : Récapitulatifs des résultats de mesure de l'état de l'interface de reprise ainsi que de l'InP : Fe

Mesure	Anciennes conditions standard de reprise MOVPE	Conditions optimisées de reprise MOVPE
<u>Hall :</u>		
N <sub>300</sub>	$1.7 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$	$9.6 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-3}$
N <sub>77</sub>	$6.7 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-3}$	$1.1 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-3}$
$\mu_{300}$	$2849 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$	$4378 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$
$\mu_{77}$	$44829 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$	$158705 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$
<u>SIMS :</u>		
Carbone L.D. <sup>(1)</sup>	$\sim 1.0 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$	$\sim 1.0 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$
Carbone interface <sup>(2)</sup>	$1.5 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$	$1.0 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$
Oxygène L.D.	$\sim 3.0 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$	$\sim 4.0 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$
Oxygène interface	$3.0 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$	$4.0 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$
Silicium L.D.	$\sim 7.0 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$	$\sim 1.0 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$
Silicium interface	$2.0 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$	$1.0 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$
<u>Capacité :</u>		
	$\sim 30 \text{ pF}$	$< 0.3 \text{ pF}$
Plan de charge à l'interface	oui	non
<u>ISOELEC :</u>		
Zone « M »	$\sim 10^{-8} \text{ A @ } -10 \text{ V}$	$\sim 10^{-8} \text{ A @ } -10 \text{ V}$
Zone « R »	$> 10^{-3} \text{ A @ } -10 \text{ V}$	$< 0.5 \cdot 10^{-7} \text{ A @ } -10 \text{ V}$
Distinction ruban/confinement	très marquée	non visible
<u>Résistivité :</u>		
Dopage de Fer	$\sim 1.0 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$	$\sim 1.0 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$
$\rho_{\text{InP : Fe}}$	$< 10^8 \Omega \cdot \text{cm}$	$3 \cdot 10^8 \Omega \cdot \text{cm}$

<sup>(1)</sup> L.D. : Limite de Détection<sup>(2)</sup> Niveau maximum atteint au niveau de l'interface de reprise

### **III.3 Conclusion**

Dans le chapitre précédent, nous avons réalisé des modulateurs SIBH électroabsorbants à base de GaInAsP et d'AlGaInAs sur substrat InP confinés par de l'InP : Fe. Cependant, nous avons remarqué que les seules bonnes qualités de la région active et du confinement en InP : Fe n'étaient pas suffisantes pour que les performances des composants SIBH atteignent ou dépassent celles des modulateurs « Shallow-Ridge ». Le problème étant localisé au niveau de l'interface de reprise entre le ruban modulateur et le confinement, avec la présence d'un canal de conduction de type  $n$ , nous l'avons étudié dans ce chapitre.

Après avoir dans un premier temps décrit la problématique de l'interface de reprise, nous l'avons caractérisé à la fois par des moyens conventionnels (SIMS et mesures Hall) que par des tests (mesures de capacité et mesures ISOELEC) spécifiquement créés pour détecter une contamination de type  $n$  et suivre son évolution. Dans un deuxième temps, nous avons confirmé l'existence d'un canal de conduction de type  $n$  au niveau de l'interface reprise qui se crée par adsorption d'espèces (Carbone, Oxygène et Silicium principalement) sur la surface de l'échantillon après la gravure des rubans. Dans un troisième temps, nous avons mis en place différents traitements hors et dans le réacteur MOVPE avant reprise afin d'éliminer la contamination  $n$  de l'interface [III.30].

Finalement, les résultats sur les échantillons tests ont montré que l'on était parvenu à complètement éliminer la pollution  $n$  de la surface avant reprise, sans détériorer la qualité du matériau InP : Fe. Maintenant, nous allons appliquer la totalité du procédé développé au cours de cette étude, soit la reprise planarisée assistée par TBCl d'InP : Fe fortement résistif ( $> 3 \cdot 10^8 \Omega \cdot \text{cm}$ ) avec des traitements spécifiques de la surface *in-* et *ex-situ* pour éliminer la pollution  $n$  sur des rubans modulateurs à base de GaInAsP ou d'AlGaInAs.

## Bibliographie

- [III.1] D.G. Moodie, A.D. Ellis, P.J. Cannard, C.W. Ford, A.H. Barell, R.T. Moore, S.D. Perrin, R.I. McLaughlin, F. Garcia :  
***40 GBit/s modulator with low drive voltage and high optical output power***  
27<sup>th</sup> European Conference on Optical Communication, Proceedings, 1-3 October 2001, Amsterdam, p. 332-333
- [III.2] M. Tamura, T. Yamanaka, H. Fukano, Y. Akage, Y. Kondo, T. Saitoh :  
***High-Speed Electroabsorption Modulators Buried With Ruthenium-Doped SI-InP***  
Photonics Technology Letters, Vol. 16, No. 12, December 2004, p. 2613-2615
- [III.3] D. G. Moodie, P. J. Cannard, A. J. Dann, D. D. Marcenac, C. W. Ford, J. Reed, R. T. Moore, J. K. Lucek, and A. D. Ellis :  
***LOW POLARISATION SENSITIVITY BURIED HETEROSTRUCTURE ELECTROABSORPTION MODULATORS FOR ULTRA HIGH SPEED NETWORKS***  
23<sup>rd</sup> European Conference on Optical Communication, Proceedings, 22-25 September 1997, p. 171-174
- [III.4] David G. Moodie, Mike J. Harlow, Martin J. Guy, Simon D. Perrin, Colin W. Ford, and Michael J. Robertson :  
***Discrete Electroabsorption Modulators with Enhanced Modulation Depth***  
Journal of Lightwave Technology, Vol. 14, No. 19, September 1996, p. 2035-2043
- [III.5] D.G. Knight, G. Kelly, J. Hu, S.P. Watkins, M.L.W. Thewalt :  
***Characterization of interfacial dopant layer for high-purity InP grown MOCVD***  
Journal of Crystal Growth, Vol. 182, 1997, p. 23-29
- [III.6] H. Mawatari, M. Fukuda, S. Matsumoto, K. Kishi, Y. Itaya :  
***Reliability and Degradation Behaviors of Semi-Insulating Fe-Doped InP Buried Heterostructure Laser Fabricated by RIE and MOVPE***  
Journal of Lightwave Technology, Vol. 15, No. 3, March 1997, p. 534-537
- [III.7] H. Mawatari, M. Fukuda, S. Matsumoto, K. Kishi, Y. Itaya :  
***Reliability and Degradation Behaviors of Semi-Insulating Fe-Doped InP Buried Heterostructure Laser Fabricated by RIE and MOVPE***  
Microelectron. Reliab., Vol. 36, No. 11/12, pp. 1915-1918, 1996
- [III.8] A. Knauer, E. Richter, M. Weyers :  
***Effects of storage time of epi-ready InP:Fe substrates on the quality of metalorganic vapour phase epitaxy grown InP***  
Journal of Crystal Growth, Vol. 146, 1995, p. 549-553

- [III.9] H. Ishikawa, S. Miwa, T. Maruyama, M. Kamada :  
***Origin of n-type conduction at the interface between épitaxiale-grown layer and InP substrate and its suppression by heating in phosphine atmosphere***  
Journal of Applied Physics, Vol. 78, No. 8, April 1992, p. 3898-3903
- [III.10] P. Wolfram, W. Ebert, J. Kreissl, N. Grote :  
***MOVPE-based in situ etching of In(GaAs)P/InP using tertiarybutylchloride***  
Journal of Crystal Growth, Vol. 22, 2000, p. 177-182
- [III.11] P. Wolfram, D. Franke, W. Ebert, N. Grote :  
***MOVPE-BASED IN-SITU OF InP EPITAXIAL HETEOSTRUCTURES***  
4<sup>th</sup> International Conference on Indium Phosphide and Related Materials (IPRM), May 2002, p. 331-334
- [III.12] D. Franke, N. Sabelfeld, W. Ebert, P. Harde, P. Wolfram, N. Grote :  
***Surface quality of InP etched with tertiarybutylchloride in an MOVPE reactor***  
Journal of Crystal Growth, Vol. 248, 2003, p. 421-425
- [III.13] T.H. Chiu, W.T. Tsang, M.D. Williams, C.A.C. Mendonça, K. Dreyer, F.G. Storz :  
***Surface cleaning of GaAs by in situ chemical beam etching***  
Applied Physics Letters, Vol. 65, No. 26, December 1994, p. 3368-3370
- [III.14] S. Kollakowski, A. Strittmatter, E. Dröger, E.H. Böttcher, D. Bimberg :  
***65 GHz InGaAs/InAlAs/GaAs:InP waveguide-integrated photodetectors for the 1.3-1.55 µm wavelength regime***  
Applied Physics Letters, Vol. 74, No. 4, January 1999, p. 612-614
- [III.15] N. Nakamura, H. Kurita, T. Fukui :  
***Growth Condition Dependence of N-type Carriers at the Interface between InP Substrates and Epitaxial Layers Grown by MOCVD***  
8<sup>th</sup> International Conference on Indium Phosphide and Related Materials (IPRM), 1995, p. 140-143
- [III.16] T.S. Kim, L.A. Filese, L.K. Magel :  
***Effect of the oxide-desorption temperature on the substrate-epilayer interface charge in organometallic vapor-phase epitaxy of GaAs***  
Applied Physics Letters, Vol. 68, No. 15, April 1996, p. 2126-2128
- [III.17] K. Wakita, K. Yoshino, S. Matsumoto, I. Kotaka, N. Yoshimoto, S. Kondo, Y. Nogushi :  
***Very low insertion loss (<5dB) and high-speed InGaAs/InAlAs MQW modulators buried in semi-insulating InP***  
27<sup>th</sup> European Conference on Optical Communication, Proceedings, 1-3 October 2001, Amsterdam, p. 137-138

- [III.18] M. Hollfelder, H. Hardtdegen, U. Breuer, H. Holzbrecher, R. Carius, H. Lüth :  
***Unintentional impurity incorporation at the interface between InP substrate and buffer layer grown by LP-MOVPE***  
8<sup>th</sup> International Conference on Indium Phosphide and Related Materials (IPRM), 1995, p. 132-135
- [III.19] J. Decobert, P. Regreny, H. Maher, M. le Pallec, A. Falcou, M. Juhel, G. Post :  
***Highly resistive FET buffer layers on InP grown by LP-MOVPE***  
9<sup>th</sup> International Conference on Indium Phosphide and Related Materials (IPRM), 1997, p. 74-76
- [III.20] J. Decobert, G. Rondeau, H. Maher, C. Ladner, A. Falcou, S. Biblemont, G. Post :  
***Doping optimizations for InGaAs/InP composite channel HEMTs***  
Journal of Crystal Growth, Vol. 195, 1998, p. 681-686
- [III.21] J. Decobert, N. Lagay, C. Cuisin, B. Dagens, B. Thedrez, F. Laruelle :  
***MOVPE growth of AlGaInAs-InP highly tensile-strained MDWs for 1.3  $\mu$ m low-threshold lasers***  
Journal of Crystal Growth, Vol. 272, 2004, p. 543-548
- [III.22] N. Thomas, G. Jacob, H. Hardtdegen :  
***Improvement of the surface quality of InP wafers using TOF-SIMS as characterization***  
10<sup>th</sup> International Conference on Indium Phosphide and Related Materials (IPRM), Tsukuba, Japan, 1998, p. 96-99
- [III.23] S.P. Watkins, D.H. Cheung, G. Knight, G. Kelly :  
***Effect of interfacial dopant layer on transport properties of high purity InP***  
Applied Physics Letters, Vol. 68, No. 14, April 1996, p. 1960-1962
- [III.24] G. Chen, S.B. Visbeck, D.C. Law, R.F. Hicks :  
***Structure-sensitive oxidation of the Indium Phosphide (001) surface***  
Journal of Applied Physics, Vol. 91, No. 11, June 2002, p. 9366-9367
- [III.25] S. Izumi, N. Yoshida, H. Takano, K. Nishitani, M. Otsubo :  
***Study on the accumulated impurities at the epilayer/substrate interface and their influence on the leakage current of metal-semiconductor-filed transistors***  
Journal of Crystal Growth, Vol. 133, 1993, p. 123-131
- [III.26] C. Schramm, G.G. Mekonnen, H.G. Bach, G. Unterbörsch, W. Schlaak, W. Ebert, P. Wolfram :  
***Impact of a conducting interface layer on the characteristics of integrated InP photoreceivers***  
12<sup>th</sup> International Conference on Indium Phosphide and Related Materials (IPRM), 2000, p. 408-411



- [III.27] H. Sato, T. Tsuchiya, T. Kitatani, A. Taike, H. Uchiyama, K. Shinoda, N. Takahashi, M. Aoki :  
***Highly reliable 1.3  $\mu\text{m}$  InGaAlAs buried-heterostructure laser fabricated with in-situ cleaning***  
Electronics Letters, Vol. 40, No. 11, 27<sup>th</sup> May 2004
- [III.28] H. Künzel, A. Hase, U. Griebenow :  
***Hydrogen radical processing in-situ semiconductor surface cleaning for  $\text{épitaxiale}$  regrowth***  
8<sup>th</sup> International Conference on Indium Phosphide and Related Materials (IPRM), Nara, Japan, April 1996, p. 408-411
- [III.29] P. Wolfram, D. Franke, W. Ebert, N. Grote :  
***MOVPE-based in-situ etching of InP  $\text{épitaxiale}$  heterostructures***  
14<sup>th</sup> International Conference on Indium Phosphide and Related Materials (IPRM), Nara, Japan, May 2002, p. 331-334
- [III.30] S. Gouraud, M-C. Cuisin, C. Kazmierski, J.Decobert, F.Alexandre, F. Blache, A. Paraskevopoulos et D. Franke :  
***High Speed AlGaInAs Multiple-Quantum-Well Electroabsorption Modulator Buried and Planarized with Semi-insulating Fe-Doped InP grown by Chloride assisted LP-MOVPE***  
17<sup>th</sup> International Conference on Indium Phosphide and Related Materials (IPRM), 8-12 May, 2005





***CHAPITRE IV***  
**REALISATION ET MESURES DE**  
**MODULATEURS SIBH SUR InP PAR**  
**MOVPE ASSISTEE TBCI**



<b>IV. REALISATION ET MESURES DE MODULATEURS SIBH SUR InP PAR MOVPE ASSISTEE TBCl</b>	<b>187</b>
<b>IV.1 La fabrication des modulateurs enterrés</b>	<b>187</b>
IV.1.1 La réalisation de la couche active	188
IV.1.2 La gravure des rubans	190
IV.1.3 La reprise MOVPE assistée TBCl	191
IV.1.4 La définition des modulateurs	191
IV.1.5 Le traitement anti-reflet des modulateurs	193
<b>IV.2 Les mesures sur composants modulateurs</b>	<b>194</b>
IV.2.1 Les mesures électriques	195
IV.2.1.1 Les mesures de courant d'obscurité	195
IV.2.1.2 Les mesures de capacité	197
IV.2.2 Les mesures optiques	199
IV.2.2.1 Les mesures de pertes internes du guide	199
IV.2.2.2 Les mesures de taux d'extinction et des pertes d'insertion	201
IV.2.2.3 Les mesures de bande passante	202
IV.2.3 Résumé et comparaison des caractéristiques des modulateurs	205
<b>IV.3 Conclusion</b>	<b>208</b>
<b>Bibliographie</b>	<b>209</b>

Fig. IV-1 : Schéma de structure de bande d'une structure de modulateur électroabsorbant. ....	189
Fig. IV-2 : Schéma de principe de modulateurs SIBH réalisés en 2 ou 3 étapes d'épitaxie.....	190
Fig. IV-3 : Schéma de principe de réalisation des rubans dans le masque diélectrique (b) et dans le substrat contenant la couche active (c).....	190
Fig. IV-4 : Schéma de principe des étapes technologiques entrant dans la fabrication des modulateurs SIBH 3 épitaxies.....	192
Fig. IV-5 : Image au microscope électronique à balayage d'un modulateur 3 épitaxies. ....	192
Fig. IV-6 : Schéma de principe des étapes technologiques entrant dans la fabrication des modulateurs 2 épitaxies. ....	193
Fig. IV-7 : Mesures I(V) de courants de fuite sur des puces modulateurs SIBH clivées en barrettes contenant un ruban de 1.8 $\mu\text{m}$ de large en fonction de la longueur du guide. ....	195
Fig. IV-8 : Mesures I(V) de courants de fuite sur plaque entière de modulateurs SIBH de 25 $\mu\text{m}$ de long en fonction de la largeur du ruban (1.8 à 3 $\mu\text{m}$ ). Les mesures sont donc limitées par l'isolation électrique entre les modulateurs sur le même ruban.....	196
Fig. IV-9 : Mesures I(V) de courants de fuite de modulateurs SIBH avant traitement de l'interface de reprise, après traitement et sur des modulateurs « Shallow-Ridge » de 100 $\mu\text{m}$ de long et 1.8 $\mu\text{m}$ de large. ....	197
Fig. IV-10 : Mesures de capacité sur plaque entière de modulateurs SIBH contenant un ruban de 1.8 $\mu\text{m}$ de large en fonction de la longueur (25 à 100 $\mu\text{m}$ ) du guide (a) et sur puces clivées de modulateurs SIBH contenant un ruban de 1.8 $\mu\text{m}$ de large et 25 $\mu\text{m}$ de long (b).....	198
Fig. IV-12 : Observation de franges d'interférences Fabry-Perot dans le signal modulé d'un modulateur ne possédant pas de couches anti-reflet sur ses faces d'entrée et de sortie, en fonction de la tension de polarisation pour la gamme de longueurs d'onde 1550 – 1600 nm.....	199
Fig. IV-13 : Calcul des pertes internes du guide optique pour un modulateur « Shallow-Ridge » de 2.6 x 200 $\mu\text{m}^2$ et un modulateur SIBH de 3.0 x 200 $\mu\text{m}^2$ , contenant tous les deux la même région active à base d'AlGaInAs. ....	200
Fig. IV-14 : Evolution du taux d'extinction en fonction de la longueur d'onde de modulateurs SIBH à base d'AlGaInAs de 1.8 x 100 $\mu\text{m}^2$ pour différentes tensions de polarisation (0 à – 5 V). La réponse type pour une polarisation à – 4 V est en gras. La courbe en pointillés correspond à la mesure spectrale des pertes d'insertion. ....	201
Fig. IV-15 : Mesure de la bande passante d'un modulateur SIBH de 1.6 x 100 $\mu\text{m}^2$ pour une tension de commande de – 2 V présentant une capacité d'environ 0.35 pF.....	202
Fig. IV-16 : Mesures de bandes passantes d'un modulateur SIBH de 1.8 x 100 $\mu\text{m}^2$ à base de GaInAsP en fonction de la tension de commande entre – 2 V et – 5 V.....	203
Fig. IV-17 : Observation d'une forte diminution du signal (Roll-Off) pour les basses fréquences (< 5 GHz) sur un modulateur SIBH de 1.8 x 100 $\mu\text{m}^2$ . ....	204
Fig. IV-18 : Observation d'une forte diminution du signal (Roll-Off) pour les basses fréquences (< 15 GHz) indépendamment de la tension de commande entre – 1 V et – 5 V pour un modulateur SIBH à base d'AlGaInAs de 1.8 x 100 $\mu\text{m}^2$ .	

La fréquence de coupure correspondant à la région active est autour des 55 GHz.	204
Fig. IV-20 : Mesure de bande passante et de taux d'extinction pour un modulateur « Shallow-Ridge » à base d'AlGaInAs de $2.6 \times 50 \mu\text{m}^2$ .	206
Fig. IV-21 : Mesure de courants de fuite et de capacité (a) pour un modulateur « Shallow-Ridge » de $2.6 \times 100 \mu\text{m}^2$ . Comparaison des pertes de propagation à 0 V entre un modulateur SIBH de $1.8 \times 100 \mu\text{m}^2$ et un modulateur « Shallow-Ridge » de $2.6 \times 50 \mu\text{m}^2$ (b) tous deux à base d'AlGaInAs provenant de la même épitaxie.	206



Tableau IV-11 : Tableau de calcul de la fréquence de coupure en fonction de la capacité mesurée pour le modulateur de 1.8 $\mu\text{m}$ de large et 25 $\mu\text{m}$ de long.....	198
Tableau IV-19 : Tableau récapitulatif des paramètres des modulateurs électroabsorbants SIBH fabriqués dans cette étude. ....	205
Tableau IV-22 : Tableau récapitulatif des paramètres des modulateurs électroabsorbants « Shallow-Ridge ».....	207

## **IV. REALISATION ET MESURES DE MODULATEURS SIBH SUR InP PAR MOVPE ASSISTEE TBCl**

Au cours des chapitres précédents, nous avons optimisé les conditions de croissance des reprises d'InP : Fe par MOVPE assistée TBCl sur des rubans de  $1.5\ \mu\text{m} \times 5\ \mu\text{m}$  contenant une structure modulateur à base de GaInAsP ou d'AlGaInAs, pour qu'elles soient sélectives, planarisées et sans rugosité de surface. Nous avons ensuite étudié le comportement semi-isolant de l'InP : Fe en présence de TBCl et avons optimisé le dopage Fer pour atteindre des résistivités dans la gamme des  $10^8\ \Omega\cdot\text{cm}$ . Après, nous avons réalisé des modulateurs électroabsorbants sur substrat InP confinés par de l'InP : Fe repris en MOVPE assistée TBCl selon la méthode ainsi développée. Cependant les composants réalisés présentaient de forts courants de fuite. Les fuites provenant de l'interface de reprise entre le ruban modulateur et le confinement InP : Fe, nous avons traité le problème en nettoyant la surface de l'échantillon avant la reprise MOVPE de façon *ex-situ* (hors du réacteur MOVPE) et *in-situ* (dans le réacteur MOVPE). Les traitements apportés ont permis de largement réduire les courants de fuite sur les échantillons test et d'arriver à une qualité électrique de l'interface de reprise identique à celle de l'InP : Fe.

Au cours de ce chapitre, nous appliquerons la reprise d'InP : Fe par MOVPE assistée TBCl ainsi que les traitements de l'interface de reprise, à la réalisation de modulateurs électroabsorbants SIBH à base de GaInAsP et d'AlGaInAs sur substrat InP.

Dans une première partie, nous décrirons les différentes étapes de la fabrication des modulateurs électroabsorbants SIBH. Puis, nous évaluerons les caractéristiques électriques et optiques des composants réalisés afin de déterminer l'influence des traitements de l'interface de reprise. Dans la dernière partie de ce chapitre, nous conclurons sur l'apport de la reprise d'InP semi-isolant par MOVPE assistée TBCl et l'apport des traitements *ex&in-situ* de l'interface de reprise. Enfin, nous comparerons les performances des modulateurs SIBH fabriqué avec le procédé développé dans cette étude à celles de modulateurs « Shallow-Ridge » réalisés avec la même région active.

### **IV.1 La fabrication des modulateurs enterrés**

La fabrication des modulateurs SIBH (GaInAsP ou AlGaInAs) enterrés par de l'InP : Fe requiert plusieurs étapes technologiques et d'épitaxie. Celles-ci dépendent du type de modulateurs (« 2 épitaxies » ou « 3 épitaxies ») mais pas de la nature de la région active. Dans la fabrication des modulateurs SIBH, on dénombre 10 séquences successives :

- ❖ la réalisation de la structure de base du modulateur par épitaxie
- ❖ la gravure des guides optiques (rubans) des modulateurs
- ❖ la reprise d'épitaxie d'InP : Fe pour enterrer les rubans
- ❖ pour les modulateurs « 3 épitaxies » uniquement, une reprise d'épitaxie supplémentaire pour déposer une couche de contact de type  $p$  au dessus de la reprise semi-isolante
- ❖ le dépôt du contact métallique sur le dessus du ruban pour définir les modulateurs précédemment gravés
- ❖ la séparation électrique des modulateurs les uns des autres dans les rubans
- ❖ l'isolation latérale des modulateurs précédemment définis et séparés
- ❖ le dépôt du contact métallique face arrière sur le substrat modulateur
- ❖ le clivage en barrettes
- ❖ les mesures des caractéristiques statiques des composants
- ❖ la réalisation du dépôt anti-reflet sur les faces d'entrée et de sortie de la lumière
- ❖ des mesures statiques complémentaires
- ❖ le clivage en puce et le montage sur embase pour les mesures dynamiques
- ❖ les mesures dynamiques des composants

A ceci on pourrait ajouter le montage en module des puces modulateurs sur embase et la mesure du couplage phase-intensité. Cependant, ces étapes n'ont pas été abordées dans cette étude. Au cours des paragraphes qui suivent, nous décrirons les différentes étapes technologiques citées ci-dessus dans le but de comprendre comment se sont intégrés les aspects de reprise d'InP : Fe et de nettoyage de l'interface de reprise développés précédemment.

#### **IV.1.1 La réalisation de la couche active**

La couche active est composée, quelque soit la famille de matériau choisie (GaInAsP ou AlGaInAs), par une alternance de puits quantiques et de barrières intercalés entre deux couches de confinement électrique pour les porteurs : les SCH (pour « *Separate Confinement Heterostructure* »), et deux couches épaisses d'InP de faible indice de réfraction pour le confinement optique comme le montre la figure IV-1.

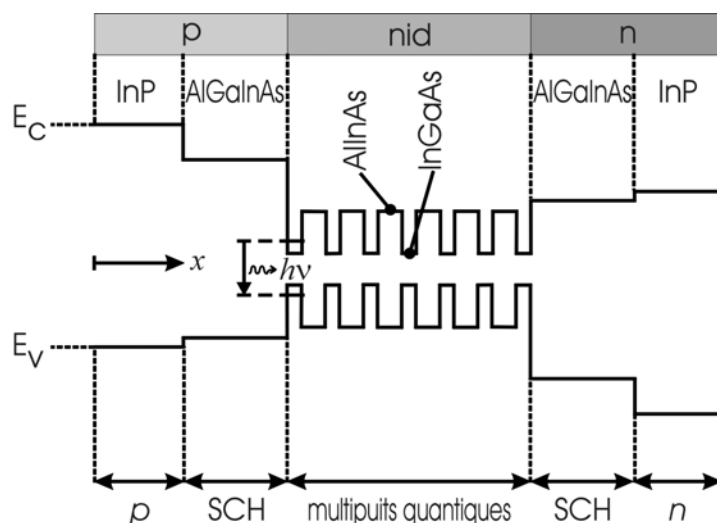


Fig. IV-1 : Schéma de structure de bande d'une structure de modulateur électroabsorbant.

De la famille de matériau et de la taille et du nombre de puits et de barrières dépendent les performances électro-optiques des modulateurs et leur aptitude à fonctionner avec l'un ou l'autre des effets électroabsorbants décrits dans le chapitre II. Les contraintes mécaniques entre les couches puits et barrières (tension ou compression) permettent de modifier l'énergie de bande interdite de la région active et donc les caractéristiques du modulateur. La réalisation de la couche active est une étude en soit et n'a pas fait partie de ce travail. Cependant elle est largement décrite dans les thèses de E. Bigan [IV.1] et F. Devaux [IV.2]. Ici, nous avons réalisé des modulateurs électroabsorbants à partir d'un dessin de couche active déjà optimisée et validée [IV.3] pour l'utilisation de l'effet Stark confiné dans les puits quantiques. Dans les modulateurs que nous avons utilisé, la région active a été épitaxiée par MOVPE. Le nombre de puits et de barrières a varié, selon les composants, entre 8 puits et 9 barrières et 9 puits et 10 barrières pour des régions actives à base de GaInAsP ou d'AlGaInAs.

Dans la technique SIBH, deux filières de réalisation des modulateurs électroabsorbants enterrés existent : l'une dite « 2 épitaxies » et l'autre dite « 3 épitaxies ». La différence majeure provient de la forme de la couche de contact *p* au-dessus de la couche active, qui sert à évacuer les porteurs générés lors de l'absorption de la lumière (cf. fig. IV-2).

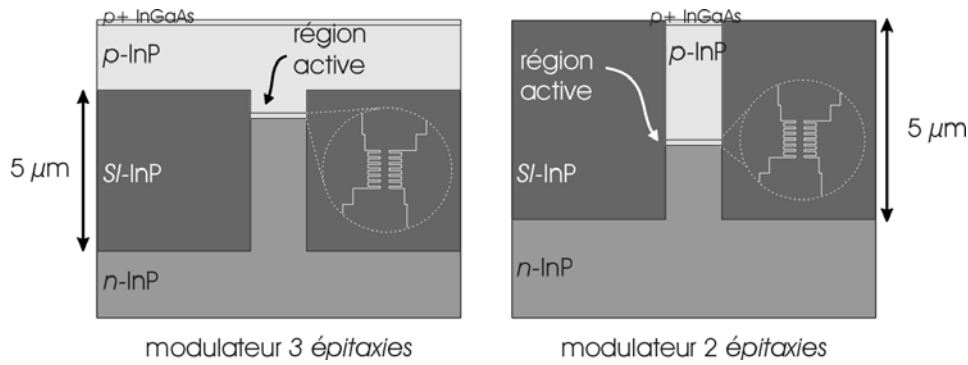


Fig. IV-2 : Schéma de principe de modulateurs SIBH réalisés en 2 ou 3 étapes d'épitaxie.

Par construction, le modulateur réalisé en 2 épitaxies possède un volume de couche de contact  $p$  inférieur à celui du modulateur 3 épitaxies. Ceci induit une résistance série plus forte pour le modulateur 2 épitaxies, mais moins de surface d'inter-diffusion Fer/Zinc possible entre la couche de contact  $p$  (réalisée en InP : Zn) et le confinement latéral (réalisé en InP : Fe). Cet aspect semble être un avantage comme on le verra lors des mesures dynamiques. Cependant la définition des zones modulateurs dans les rubans (guides optiques) pour les modulateurs 2 épitaxies est beaucoup plus délicate que celle des modulateurs 3 épitaxies (cf. paragraphe IV.1.4).

#### IV.1.2 La gravure des rubans

Après épitaxie de la structure active du modulateur, les rubans sont définis par gravure. Pour cela, la surface du substrat est recouverte par un masque diélectrique (cf. fig. IV-3-a), pour protéger d'une part les rubans modulateurs lors de leur gravure et pour permettre d'autre part d'obtenir la sélectivité de l'épitaxie lors de la reprise MOVPE pour enterrer les rubans (cf. chapitre I).

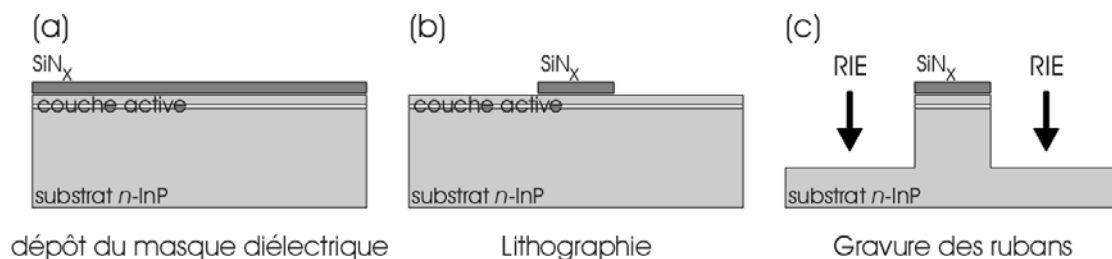


Fig. IV-3 : Schéma de principe de réalisation des rubans dans le masque diélectrique (b) et dans le substrat contenant la couche active (c).

Le masque diélectrique choisi dans cette étude est le  $\text{Si}_3\text{N}_4$  de 250 nm d'épaisseur. Avant gravure, des rubans sont définis grâce à la lithographie dans le masque diélectrique (cf. fig. IV-3-b) et à partir desquels seront réalisés les rubans modulateurs. Les rubans modulateurs dans le masque diélectrique et dans le matériau semi-conducteur sont gravés par RIE (cf. fig. IV-3-c).

La gravure des rubans est la même pour les deux familles de matériau (GaInAsP et AlGaInAs) ainsi que les deux catégories de modulateurs (2 et 3 *épitaxies*). La hauteur de gravure et la largeur des rubans dépendent des caractéristiques des modulateurs. La hauteur de gravure est notamment guidée le rapport  $RC$  du composant et donc sa bande passante (cf. chapitre II). Après gravure, les échantillons sont repris en MOVPE pour confiner les rubans modulateurs dans de l'InP : Fe.

#### **IV.1.3 La reprise MOVPE assistée TBCl**

La reprise semi-isolante sur les rubans modulateurs est précédée de plusieurs traitements de surface *ex&in-situ*. Ceci, dans le but de réduire les courants de fuite au niveau de la future interface de reprise de la même manière que sur les échantillons tests du chapitre III. Ces aspects ayant largement été décrits dans les chapitres précédents nous n'y reviendrons pas ici. Les mesures électriques sur les composants (cf. paragraphe IV.2.1.1) montreront si nous sommes effectivement arrivés à réduire les courants de fuite sur les modulateurs SIBH en polarisation inverse. Pour les modulateurs 3 *épitaxies*, la reprise semi-isolante est suivie de l'épitaxie de la couche de contact  $p$  après retrait du masque diélectrique.

#### **IV.1.4 La définition des modulateurs**

Pour la suite de la fabrication, les filières technologiques sont différentes entre les modulateurs 2 *épitaxies* et 3 *épitaxies*. En effet, la différence au niveau du contact  $p$  implique deux techniques distinctes de séparation des guides précédemment enterrés pour obtenir des modulateurs de tailles différentes.

Dans le cas des modulateurs 3 *épitaxies*, un dépôt métallique de dimensions déterminées permet définir la taille des modulateurs (typiquement 25, 50, 75 ou 100  $\mu\text{m}$  de long). Les composants sont ensuite isolés électriquement sur les rubans (guides optiques) en implantant avec des protons ( $\text{H}^+$ ) les zones du guide entre chaque zone composant. L'isolation électrique ainsi réalisée permet de détacher les modulateurs entre eux sur le même ruban. Dans le cas des modulateurs 2 *épitaxies*, ce n'est pas possible d'isoler les composants les uns des autres par implantation  $\text{H}^+$ . En effet, elle détruit le caractère semi-isolant de l'InP : Fe. Le contact métallique sur le guide est donc continu et les modulateurs sont séparés lors du clivage en barrettes.

C'est néanmoins un handicap sérieux, car la plus petite taille de modulateur réalisable par clivage est  $200\text{ }\mu\text{m}$  de long si on ne désire pas changer fondamentalement le procédé technologique de fabrication et de manipulation des modulateurs. Cette grande taille des modulateurs limite la fréquence de coupure du fait qu'elle dépend entre autres de la capacité qui dépend de la taille du composant (cf. Chapitre II).

Après avoir défini les zones modulateurs, on effectue des tranchées de part et d'autre du ruban afin d'isoler les guides entre eux. Ensuite, on crée les plots de contact, qui sont déportés à côté des guides et isolés du substrat par du  $\text{Si}_3\text{N}_4$  et du BCB (Benzo-Cyclo-Butène). La plaque est amincie puis les modulateurs sont métallisés face arrière pour le contact  $n$ . La figure IV-4 regroupe toutes les étapes technologiques précédemment décrites pour les modulateurs 3 épitaxies.

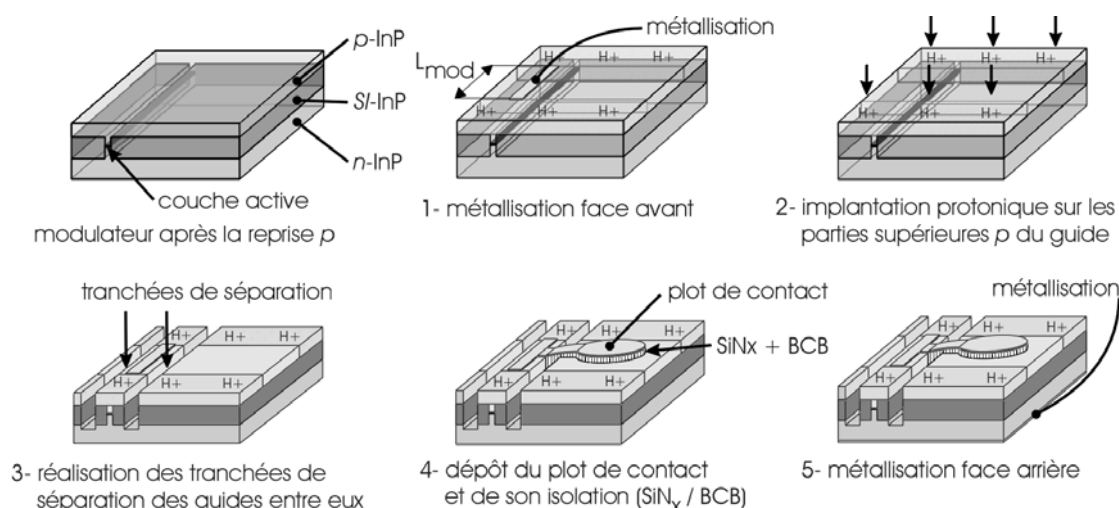


Fig. IV-4 : Schéma de principe des étapes technologiques entrant dans la fabrication des modulateurs SIBH 3 épitaxies.

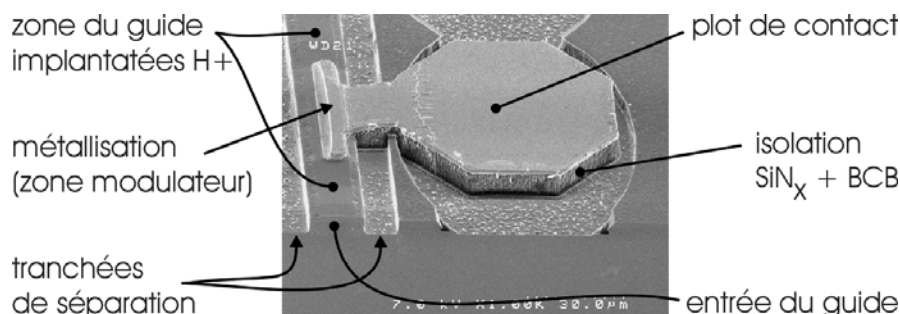


Fig. IV-5 : Image au microscope électronique à balayage d'un modulateur 3 épitaxies.

La figure IV-5 montre une image prise au microscope électronique à balayage d'un modulateur 3 *épitaxies* sur lequel sont distinguées les différentes zones (guide optique, métallisation, implantation) constituant le modulateur.

Les modulateurs 2 *épitaxies* ne pouvant pas être définis par implantation protonique mais seulement par clivage, la technologie est simplifiée par rapport aux modulateurs 3 *épitaxies* (cf. fig. IV-6).

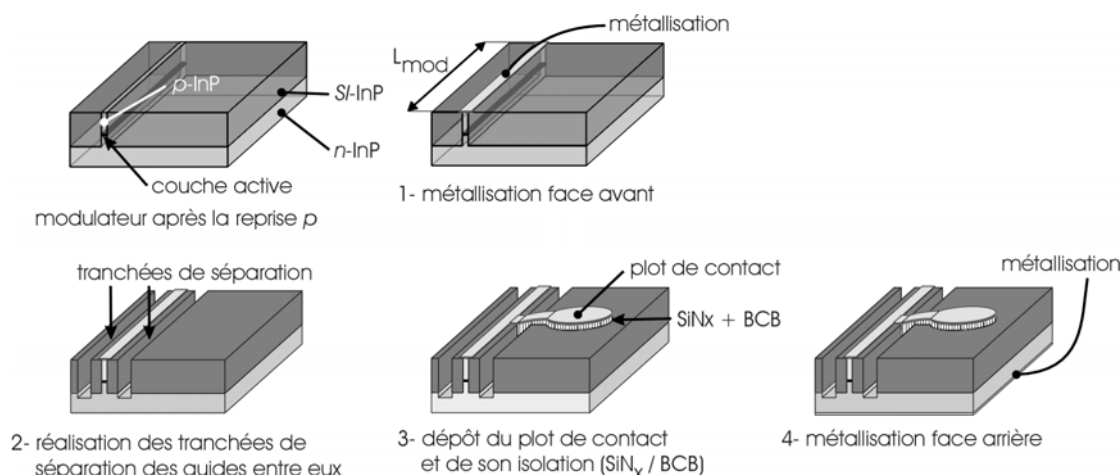


Fig. IV-6 : Schéma de principe des étapes technologiques entrant dans la fabrication des modulateurs 2 *épitaxies*.

Une fois ces étapes technologiques sur substrat entier terminées, le substrat est clivé en barrettes. Chaque barrette regroupe plusieurs puces modulateurs de dimensions identiques et destinées à être mesurer en régime statique. Parmi les mesures on retrouve : les mesures des courants de fuite et d'atténuation en mode passant (pertes internes des guides modulateurs) grâce aux résonances Fabry-Perot dans le guide optique. Les puces sont ensuite traitées anti-reflet sur barrettes puis clivées et mesurées en régime dynamique.

#### **IV.1.5 Le traitement anti-reflet des modulateurs**

La nature des couches composant la région active et de celles de contact du modulateur, font que la réflectivité  $R$  des faces d'entrée et de sortie en contact avec l'air soit environ égal à 0.3 selon l'équation suivante :

$$R = \left( \frac{n_{air} - n_{mod.}}{n_{air} + n_{mod.}} \right)^2 \quad \text{Eq. IV-1}$$



Avec  $n_{air}$  # 1 et  $n_{mod.}$  # 3.3. Une puce modulateur forme en conséquence une cavité optique dans laquelle la lumière se réfléchit. Ceci permet, comme on le verra plus loin, d'effectuer les mesures de pertes internes du guide. Cependant, pour un fonctionnement modulateur sur une ligne de transmission, ces réflexions internes de type Fabry-Perot doivent être évitées. En effet, la lumière qui transite sur la ligne et dans le guide, doit le faire avec le moins de pertes possible. D'autre part, elle ne doit pas se réfléchir sur une des faces du modulateur et retourner dans la direction opposée à la direction de propagation du signal. Un retour même partiel de la lumière peut engendrer des interférences avec le signal à moduler et donc une perte de l'information de départ.

Ces exigences des composants en ligne sont obtenues en effectuant un dépôt de couches antireflets sur les faces d'entrée et de sortie de la lumière. Ces couches sont du  $TiO_2$  et du  $SiO_2$  d'indice de réfraction connus ( $n_{TiO_2} \sim 2.4$  et  $n_{SiO_2} \sim 2$ ) et d'épaisseurs contrôlées. L'avantage principal du dépôt bi-couches est d'élargir la bande spectrale du dépôt anti-reflet. En effet, dans le cas d'un dépôt anti-reflet monocouche, la bande spectrale est généralement réduite à un intervalle très fin autour d'une longueur d'onde qui dépend de l'indice et de l'épaisseur de la couche anti-reflet. Dans le cas d'un dépôt bi-couches ou multi-couches, il est au contraire possible d'élargir la fenêtre spectrale de façon homogène, entre 1520 et 1600 nm par exemple. Il est ainsi possible d'obtenir une réflectivité par face de l'ordre de  $10^{-4}$  pour les modulateurs. Cet aspect est particulièrement important dans le cas de modulateurs en ligne car ils doivent être capables de fonctionner dans une bande spectrale donnée, qui est directement en relation avec la qualité du dépôt anti-reflet.

Après dépôt anti-reflet, les modulateurs sont clivés en puces et peuvent être montés sur embase pour effectuer les mesures dynamiques (mesure de bande passante notamment). La description des différentes étapes technologiques est maintenant terminée. Nous allons passer aux mesures sur les composants et observer comment ont évolué leurs caractéristiques en fonction de la reprise planarisante MOVPE assistée TBCL, en fonction du caractère semi-isolant de l'InP : Fe et en fonction des traitements *ex&in-situ* de l'interface de reprise.

## **IV.2 Les mesures sur composants modulateurs**

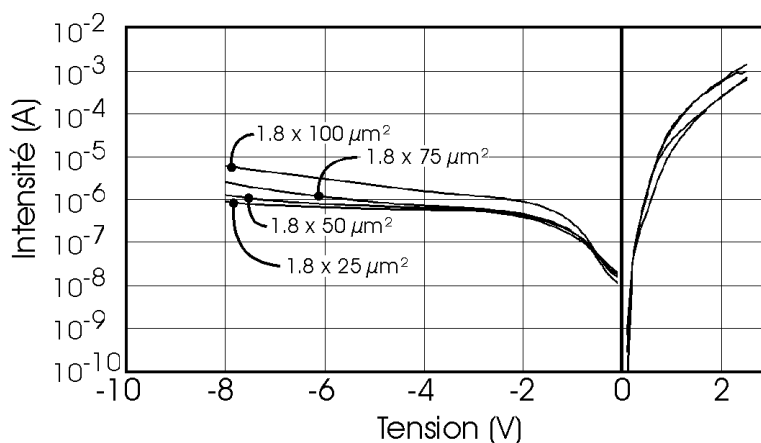
Les modulateurs sont mesurés électriquement et optiquement pour déterminer leurs caractéristiques. Ces mesures interviennent une fois les composants terminés mais aussi entre certaines étapes technologiques, notamment avant le traitement anti-reflet.

### **IV.2.1 Les mesures électriques**

Les mesures électriques sont indépendantes du traitement anti-reflet et sont effectuées en deux étapes : sur plaque entière quand l'isolation électrique entre les modulateurs présents sur un même ruban le permet, et une fois les modulateurs clivés en puce. Dans les mesures électriques on retrouve les courants de fuite et les mesures de capacité alors que la tension de commande n'est déterminée que plus tard avec la mesure du taux d'extinction.

#### **IV.2.1.1 Les mesures de courant d'obscurité**

Comme nous l'avons remarqué dans le chapitre III, les courants de fuite sur les modulateurs sont la somme des courants de fuite de trois diodes. Celle de la couche active (dans la gamme des  $10^{-6}$  A à  $-8$  V), celle du confinement en InP : Fe (dans la gamme des  $10^{-9}$  A à  $-8$  V) et celle des fuites sur les parties supérieures à la couche active des flancs des rubans modulateurs. Les fuites relatives à l'interface varient en fonction des traitements de l'interface de reprise et s'échelonnent entre  $10^{-3}$  et  $10^{-8}$  A à  $-8$  V sur les échantillons tests. Les figures IV-7 et IV-8 montrent l'état du courant de fuite en fonction de la longueur et de largeur des rubans pour des modulateurs dont l'interface de reprise a été nettoyée avec les traitements donnant les meilleurs résultats sur les échantillons tests du Chapitre III.



*Fig. IV-7 : Mesures  $I(V)$  de courants de fuite sur des puces modulateurs SIBH clivées en barrettes contenant un ruban de  $1.8 \mu\text{m}$  de large en fonction de la longueur du guide.*

La figure IV-7 montre que le courant de fuite mesuré sur puces clivées en barrettes n'excède pas quelques  $10^{-6}$  A à  $-8$  V pour toutes les longueurs de modulateur. Si on considère que le courant de fuite total est la somme des courants dans la jonction, dans l'InP : Fe et à l'interface de reprise ; et si on considère les

courants obtenus sur les échantillons tests de même dimensions que les modulateurs testés, alors on a à  $-8\text{ V}$  : quelques  $10^{-9}\text{ A}$  (pour l'InP : Fe) + quelques  $10^{-8}\text{ A}$  (pour l'interface) + quelques  $10^{-6}\text{ A}$  (pour la région active). Ceci devrait donner au total quelques  $10^{-6}\text{ A}$ . Cette estimation est en bon accord avec les mesures de la figure IV-7 pour toutes les longueurs de modulateurs ( $25\text{ à }100\text{ }\mu\text{m}$ ). En conséquence, on estime que les traitements effectués sur la surface avant la reprise MOVPE ont éliminé la contamination de type  $n$  et réduit drastiquement les courants de fuite sur les modulateurs SIBH. On confirmera cet aspect avec les mesures de taux d'extinction évalué plus loin. Des résultats similaires ont été observés avec ce nettoyage spécifique, pour des modulateurs clivés en puces à base de GaInAsP et d'AlGaInAs et pour les structures 2 et 3 *épitaxies*.

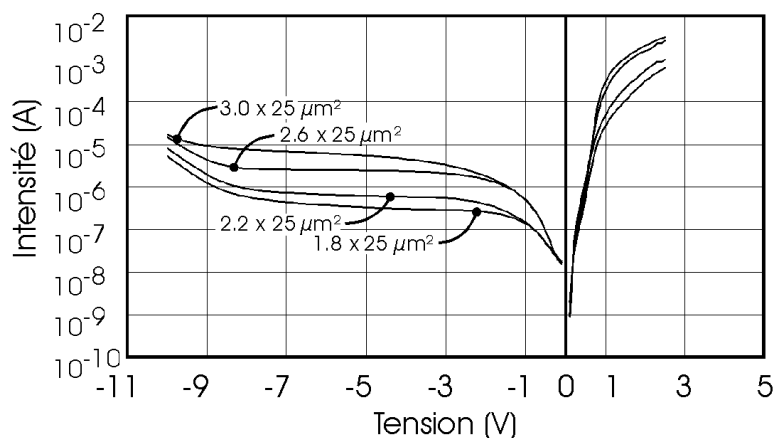


Fig. IV-8 : Mesures  $I(V)$  de courants de fuite sur plaque entière de modulateurs SIBH de  $25\text{ }\mu\text{m}$  de long en fonction de la largeur du ruban ( $1.8\text{ à }3\text{ }\mu\text{m}$ ). Les mesures sont donc limitées par l'isolation électrique entre les modulateurs sur le même ruban.

La figure IV-8 montre à la différence de la figure IV-7, des mesures de courant de fuite sur modulateurs sur substrat entier. On constate que les courants de fuites augmentent plus la largeur du ruban augmente (de  $1.8\text{ à }3\text{ }\mu\text{m}$ ), car la surface de la jonction est plus grande. Les courants ne dépassent malgré tout pas quelques  $10^{-6}\text{ A}$  à  $-8\text{ V}$ . Ceci confirme les résultats de la figure IV-7. La remontée des courbes au-delà de  $-8\text{ V}$  est due au fait que les mesures ont été effectuées pour des modulateurs 3 *épitaxies* sur plaque entière. C'est à dire sans clivage en barrettes ou en puces. Ces mesures sont donc limitées par l'isolation électrique des modulateurs entre eux sur un même ruban. Au-delà de  $-8\text{ V}$ , le champ électrique est tel que les courants de fuite au travers des zones implantées atteignent le même ordre de grandeur que ceux au travers du composant ( $\sim 10^{-6}\text{ A}$ ). Une autre hypothèse consiste à dire qu'on est en limite de claquage des zones implantées. Malgré tout, une fois les modulateurs clivés en puces

ce phénomène disparaît et les mesures donnent des résultats similaires pour les modulateurs GaInAsP et AlGaInAs.

Ces premiers résultats sont très encourageants, et montrent que nous sommes parvenus à réduire considérablement les courants de fuites sur les modulateurs GaInAsP et AlGaInAs pour les structures 2 et 3 *épitaxies*. Pour rappel, cet aspect était l'élément bloquant des modulateurs présentés dans le chapitre II. En effet, les courants observés sur nos modulateurs SIBH sont maintenant comparables à ceux des modulateurs « Shallow-Ridge ». Comme le montre la figure IV-9, les courants de fuite ont diminué après optimisation de l'interface de reprise, de 3 ordre de grandeur à  $-8$  V et d'environ 6 ordres de grandeur à  $-1$  V.

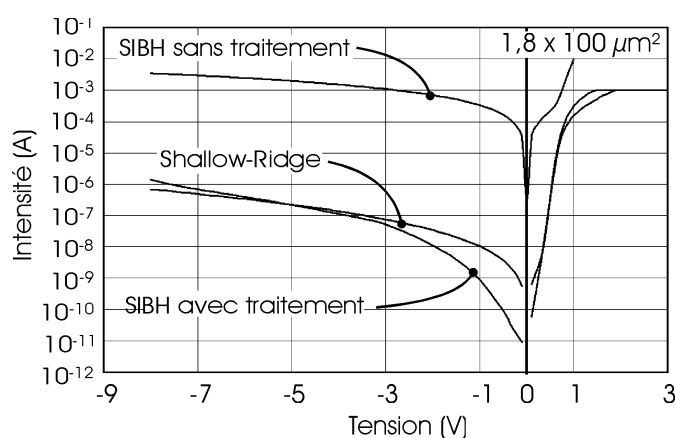


Fig. IV-9 : Mesures  $I(V)$  de courants de fuite de modulateurs SIBH avant traitement de l'interface de reprise, après traitement et sur des modulateurs « Shallow-Ridge » de  $100\ \mu\text{m}$  de long et  $1.8\ \mu\text{m}$  de large.

#### IV.2.1.2 Les mesures de capacité

Les mesures de capacité sur puces permettent de faire le calcul de la bande passante en évaluant la fréquence de coupure à 3 dB ( $v_{3dB}$ , cf. Eq. II-5 Chapitre II) et en considérant que le circuit de montage des modulateurs possède une résistance pour l'adaptation en impédance de  $50\ \Omega$ . La figure IV-10-a montre une première estimation de la capacité des modulateurs sur plaque entière, possédant des rubans de  $1.8\ \mu\text{m}$  de large pour plusieurs longueurs d'électrode (25 à  $100\ \mu\text{m}$ ). La figure IV-10-b, montre des mesures de capacité pour un modulateur clivé en puce de  $1.8\ \mu\text{m}$  de large et  $25\ \mu\text{m}$  de long.

Les capacités des modulateurs sur plaque (cf. fig. IV-10-a) augmentent avec la surface de la jonction de  $0.8$  à  $1\ \text{pF}$  à  $0\ \text{V}$ . Conformément au comportement d'une diode  $p-i-n$ , plus la tension de polarisation inverse grandit plus la capacité diminue

dans une gamme de valeur de 0.5 et 0.7 pF à  $-5$  V. Sur plaque ces mesures, cependant grossières étant donné la présence de capacités parasites, donnent une première estimation des valeurs attendues sur puces clivées. La capacité du modulateur clivé se situe dans une gamme entre 0.18 et 4.8 pF et diminue selon un profil à deux exponentielles. Celui-ci part de 0.5 pF à 0 V et atteint des valeurs de l'ordre de 0.4 pF à  $-1.5$  V. Ensuite, il décroît de nouveau de façon exponentielle jusqu'à des valeurs stables inférieures à 0.2 pF au-delà de  $-3$  V. Le profil en deux exponentielles la capacité du modulateur clivé semble indiquer de la présence de capacités parasites aussi sur les puces.

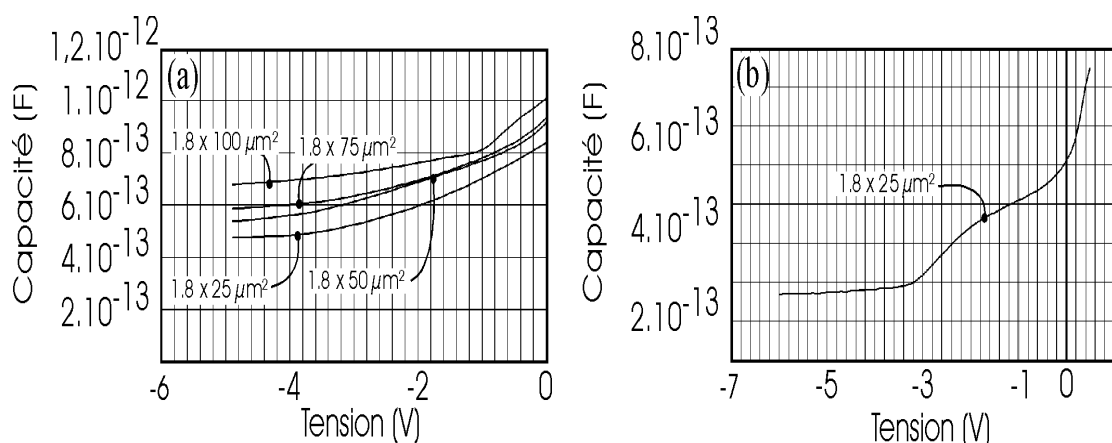


Fig. IV-10 : Mesures de capacité sur plaque entière de modulateurs SIBH contenant un ruban de  $1.8 \mu\text{m}$  de large en fonction de la longueur (25 à  $100 \mu\text{m}$ ) du guide (a) et sur puces clivées de modulateurs SIBH contenant un ruban de  $1.8 \mu\text{m}$  de large et  $25 \mu\text{m}$  de long (b).

A partir des capacités précédentes, il est possible d'estimer la fréquence de coupure à 3 dB ( $v_{3dB}$ ) en considérant que  $R + r_s = 50 \Omega$  de l'équation II-5 (cf. tableau IV-11). Pour le modulateur sur plaque de  $1.8 \mu\text{m} \times 25 \mu\text{m}$ , la fréquence de coupure estimée dépasse 15 voire 20 GHz, mais uniquement pour des tensions de commande supérieures à  $-3$  V.

Tableau IV-11 : Tableau de calcul de la fréquence de coupure en fonction de la capacité mesurée pour le modulateur de  $1.8 \mu\text{m}$  de large et  $25 \mu\text{m}$  de long..

Polarisation	0 V	-1 V	-2 V	-3 V	-4 V	-5 V	-6 V
$1.8 \times 25 \mu\text{m}^2$	6.34 GHz	7.98 GHz	9.95 GHz	16.2 GHz	17.8 GHz	18.6 GHz	19.3 GHz

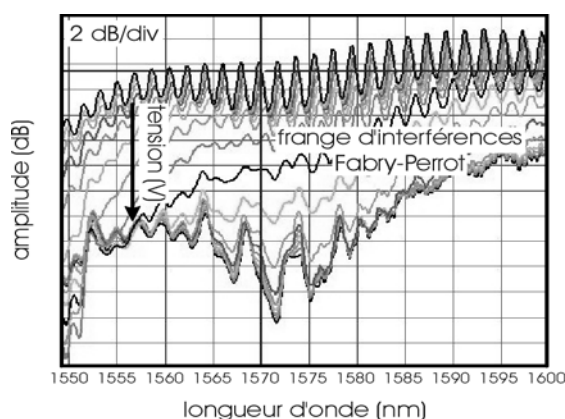
Des bandes passantes supérieures à 40 GHz ont parfois été atteintes pour des tensions de commandes élevées (cf. paragraphe IV.2.2.3), malgré ce comportement de la capacité des modulateurs clivés.

### **IV.2.2 Les mesures optiques**

Les mesures optiques sont effectuées au cours de la fabrication des modulateurs et une fois les modulateurs terminés. Elles regroupent à la fois des mesures statiques et dynamiques. Parmi elles, on retrouve les mesures des pertes d'insertion, de l'atténuation en mode passant, du taux d'extinction et de la tension de commande correspondante, de la bande spectrale de fonctionnement pour les mesures statiques et de la bande passante optique du modulateur pour les mesures dynamiques.

#### **IV.2.2.1 Les mesures de pertes internes du guide**

Les mesures des pertes internes du guide du modulateur s'effectuent avant de déposer les couches anti-reflet. Connaissant la composition et les épaisseurs des différentes couches composant la région active, nous connaissons la réflectivité des faces d'entrée et de sortie du modulateur, qui est environ égale à 0.3. La faible réflectivité fait que le modulateur forme une cavité dans laquelle l'onde lumineuse effectue des allers-retours. A tension nulle, lorsque l'on injecte de la lumière polarisée dans le modulateur, on récupère en sortie un signal atténué par le modulateur et contenant des franges d'interférences (cf. fig IV-12). Ces franges de type Fabry-Perot dépendent de la nature du modulateur. Il est donc possible de calculer les pertes internes du guide modulateur en connaissant la composition de la région active et les dimensions du guide optique.



*Fig. IV-12 : Observation de franges d'interférences Fabry-Perot dans le signal modulé d'un modulateur ne possédant pas de couches anti-reflet sur ses faces d'entrée et de sortie, en fonction de la tension de polarisation pour la gamme de longueurs d'onde 1550 – 1600 nm.*

A partir de la figure IV-12 nous construisons le graphique de la figure IV-13. La figure IV-13 montre la comparaison entre les pertes internes calculée en  $\text{cm}^{-1}$  d'un modulateur « Shallow-Ridge » et d'un modulateur SIBH, dont la région active est identique (en composition et en dimensions).

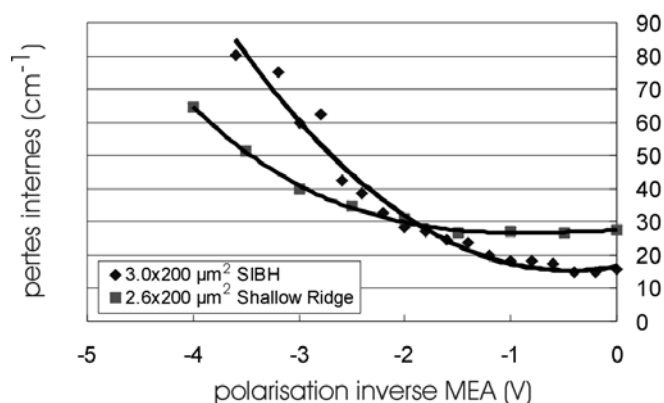


Fig. IV-13 : Calcul des pertes internes du guide optique pour un modulateur « Shallow-Ridge » de  $2.6 \times 200 \mu\text{m}^2$  et un modulateur SIBH de  $3.0 \times 200 \mu\text{m}^2$ , contenant tous les deux la même région active à base d'AlGaInAs.

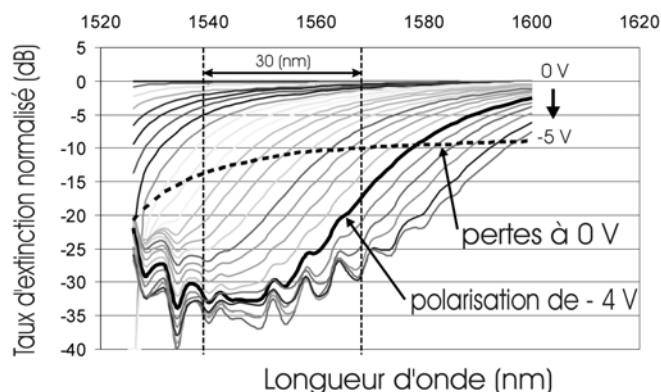
Sur ce graphique, on remarque que les pertes internes à 0 V du modulateur SIBH atteignent approximativement  $15 \text{ cm}^{-1}$ , soit quasiment deux fois inférieures à celles du modulateur « Shallow-Ridge » qui valent autour de  $27 \text{ cm}^{-1}$  à 0 V. Les pertes internes des modulateurs « Shallow-Ridge » et SIBH augmentent avec l'accroissement de la polarisation inverse étant donné que ce sont des modulateurs électroabsorbants. Cependant, on remarque que l'efficacité d'atténuation de la lumière avec la tension de commande est accrue dans le cas du modulateur SIBH. Cette remarque corrobore les attentes des modulateurs SIBH décrites dans le chapitre II pour plusieurs raisons :

- ❖ L'onde lumineuse qui transite dans le modulateur est moins confinée dans le modulateur SIBH que dans le modulateur « Shallow-Ridge » grâce au confinement latéral en InP : Fe qui borde la région active. En effet, la différence d'indice entre la région active et l'InP : Fe (SIBH) est plus faible que dans le cas région active/air (« Shallow-Ridge »). En conséquence on s'attend à observer des pertes de propagation inférieures pour le modulateur SIBH à polarisation nulle. Ceci est cohérent avec la figure IV-13 pour des dimensions équivalentes de modulateurs.

- ❖ Le champ électrique s'applique de façon plus homogène sur la région active dans le cas du modulateur SIBH que pour le modulateur « Shallow-Ridge » toujours du fait du confinement en InP : Fe. Ici, il limite l'étalement des lignes de potentiel. En conséquence, l'atténuation de la lumière est plus forte dans le SIBH que dans le « Shallow-Ridge » quand la tension de commande augmente.

#### **IV.2.2.2 Les mesures de taux d'extinction et des pertes d'insertion**

Le taux d'extinction est mesuré une fois les couches antireflets déposées sur les faces d'entrée et de sortie de la lumière. La réflectivité des faces est ainsi diminuée jusqu'à  $10^{-4}$ . Etant donné que c'est une mesure délicate parce qu'elle demande de bien optimiser le faisceau lumineux entrant dans le modulateur en terme de polarisation (transverse électrique *TE* ou transverse magnétique *TM*) et de couplage avec le modulateur, nous mesurons à la fois les pertes d'insertion et la bande spectrale de fonctionnement. La tension de commande dépend des caractéristiques requises pour les composants et notamment du taux d'extinction puisqu'il augmente quand la tension de commande augmente. Les résultats sont généralement regroupés sur un seul et même graphique, celui de la figure IV-14.



*Fig. IV-14 : Evolution du taux d'extinction en fonction de la longueur d'onde de modulateurs SIBH à base d'AlGaInAs de  $1.8 \times 100 \mu\text{m}^2$  pour différentes tensions de polarisation (0 à -5 V). La réponse type pour une polarisation à -4 V est en gras. La courbe en pointillés correspond à la mesure spectrale des pertes d'insertion.*

Les pertes d'insertion (courbe en pointillés) s'échelonnent entre 9 et 13 dB pour une bande spectrale de 30 nm entre 1540 et 1570 nm. De plus, pour -4 V (courbe en gras) et pour cette même bande spectrale, le taux d'extinction varie de 16 à 33 dB en



fonction de la longueur d'onde considérée. Ces résultats seront confrontés à des mesures sur modulateurs « Shallow-Ridge » équivalents dans le paragraphe IV.2.3.

Etant donné le caractère fortement *TE* des modulateurs que nous avons fabriqué (cas de la figure IV-14), les mesures en lumière polarisée *TM* ont montré des taux d'extinction dépassant à peine les 4 ou 5 dB pour les tensions de commande les plus fortes (jusqu'à  $-8$  V). Cette forte sensibilité à la polarisation provient du dessin de la région active. Le laboratoire a fabriqué par ailleurs des modulateurs moins sensibles à la polarisation mais pas encore dans la configuration SIBH.

#### **IV.2.2.3 Les mesures de bande passante**

La mesure de la bande passante est la dernière étape de caractérisation de nos composants, car la mesure de *chirp* des modulateurs n'a pas été abordé lors de cette étude. Ces mesures sont faites une fois les puces montées sur un circuit adapté pour des mesures hyperfréquences. Dans notre montage, la résistance d'adaptation d'impédance était de  $50\ \Omega$ . Du fait des capacités élevées mesurées précédemment, nous n'avons pas obtenu de bandes passantes dépassant les 40 GHz pour tous les modulateurs que nous avons réalisés. La figure IV-15 montre un exemple de bande passante obtenue pour des composants possédant des capacités supérieures à 0.3 pF. Sur la figure IV-15, la fréquence de coupure atteint 17 GHz pour un modulateur de  $1.6 \times 100\ \mu\text{m}^2$ .

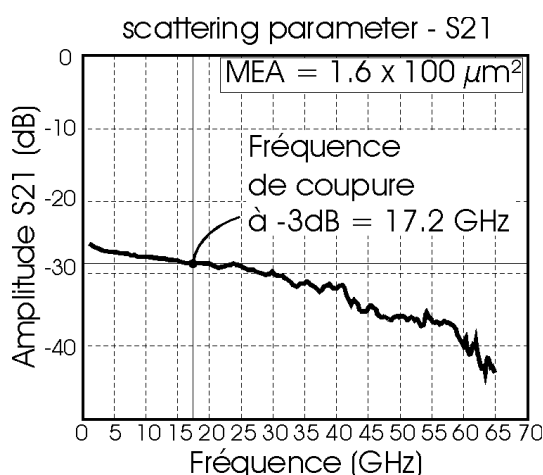


Fig. IV-15 : Mesure de la bande passante d'un modulateur SIBH de  $1.6 \times 100\ \mu\text{m}^2$  pour une tension de commande de  $-2$  V présentant une capacité d'environ 0.35 pF.

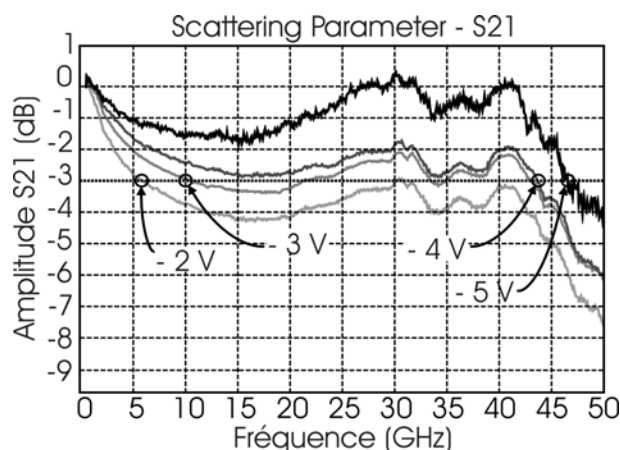


Fig. IV-16 : Mesures de bandes passantes d'un modulateur SIBH de  $1.8 \times 100 \mu\text{m}^2$  à base de GaInAsP en fonction de la tension de commande entre  $-2 \text{ V}$  et  $-5 \text{ V}$ .

Pour d'autres modulateurs, dont les mesures statiques sont semblables à celles présentées dans les paragraphes précédents (courant de fuites, taux d'extinction et sensibilité à la polarisation), la fréquence de coupure a dépassé les 40 GHz. Seulement, nous avons observé une forte dépendance à la tension de commande. En effet, la fréquence de coupure à  $-3 \text{ dB}$  varie de 6 à 46 GHz pour des tensions de commande variant entre  $-2$  et  $-5 \text{ V}$  (cf. fig. IV-16).

Cet effet, aussi remarqué dans la littérature [IV.4], provient du fait que lorsque la tension de commande augmente, la zone désertée au sein du modulateur s'élargie étant donné que c'est une diode polarisée en inverse. En conséquence, la fréquence de coupure étant inversement proportionnelle à la capacité du modulateur, plus elle diminue plus la fréquence de coupure augmente comme on l'observe ici. Cet effet de désertion de la capacité devrait cependant se produire au cours du premier Volt ou Volt et demi, si ce n'est que, dans le cas le mieux optimisé, le potentiel auto-construit dans le modulateur doit déjà la désertir pour 0 V. Pourtant, nous observons ici ce phénomène pour une gamme de tension beaucoup plus importante (jusqu'à  $-5 \text{ V}$ ).

L'évolution du comportement de la fréquence de coupure associé à la disparité des mesures de capacité comparativement aux autres mesures (électriques ou optiques) laissent supposer un problème de  $RC$  parasites. En effet, comme le montre la figure IV-17, il existe sur certain modulateur une forte diminution (*Roll-Off*) de l'amplitude du signal transmis modulé pour les fréquences inférieures à 5 GHz. La fréquence de coupure ainsi obtenue est bien inférieure à celle de la région active (environ 7 GHz au lieu de plus de 40 GHz).

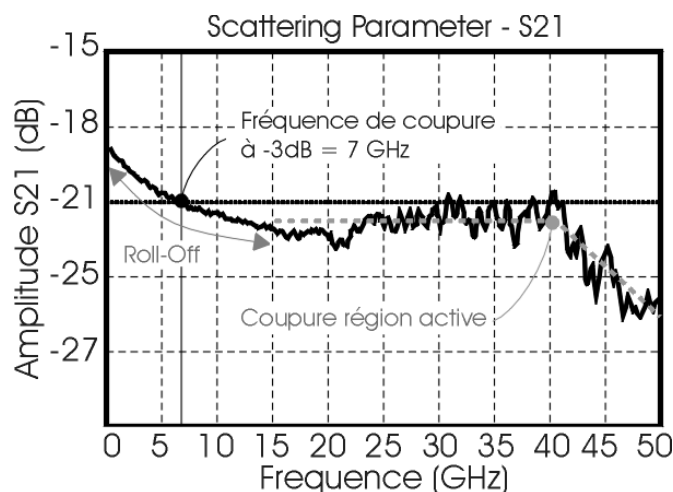


Fig. IV-17 : Observation d'une forte diminution du signal (Roll-Off) pour les basses fréquences ( $< 5$  GHz) sur un modulateur SIBH de  $1.8 \times 100 \mu\text{m}^2$ .

Au-delà de 15 GHz on retrouve cependant un plateau pour le signal modulé seulement par couche active, et au-delà 40 GHz on récupère bien la coupure relative à la région active du modulateur. Ceci confirme un problème de RC parasites basse fréquence dont l'origine est ici encore inconnue.

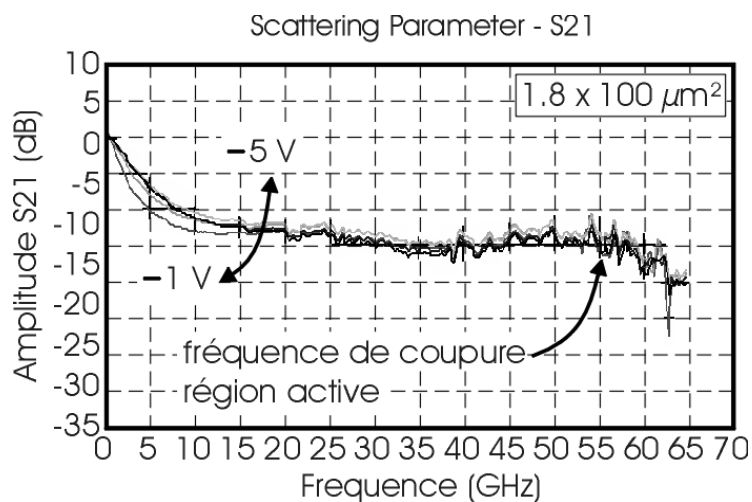


Fig. IV-18 : Observation d'une forte diminution du signal (Roll-Off) pour les basses fréquences ( $< 15$  GHz) indépendamment de la tension de commande entre  $-1$  V et  $-5$  V pour un modulateur SIBH à base d'AlGaInAs de  $1.8 \times 100 \mu\text{m}^2$ . La fréquence de coupure correspondant à la région active est autour des 55 GHz.

D'autres mesures de bandes passantes sur des modulateurs SIBH de  $1.8 \times 100 \mu\text{m}^2$  à base d'AlGaInAs avec interface de reprise optimisée n'ont pas montré d'effet de la

tension de commande sur la fréquence de coupure. Toutefois, il existe un *Roll-Off* d'environ 12 dB jusqu'à 15 GHz (cf. fig. IV-18). Le signal forme ensuite un plateau et on observe une fréquence de coupure correspondant à la région active autour des 55 GHz.

Quel que soit les modulateurs choisis (2 ou 3 *épitaxies* et à base de GaInAsP ou d'AlGaInAs) nous avons observé un problème de *Roll-Off* qui réduit la fréquence de coupure à seulement quelques GHz malgré les autres bonnes caractéristiques : très faibles courant de fuites, forts taux d'extinction et faibles pertes internes.

### **IV.2.3 Résumé et comparaison des caractéristiques des modulateurs**

Les caractéristiques des modulateurs fabriqués selon les protocoles définis ici et mesurés précédemment, sont résumés dans le tableau IV-19 suivant.

*Tableau IV-19 : Tableau récapitulatif des paramètres des modulateurs électroabsorbants SIBH fabriqués dans cette étude.*

Paramètres du cahier des charges	Valeurs généralement observées/choisies
- longueur d'onde de fonctionnement	$\lambda = 1.55 \mu\text{m}$
- tension de commande	- 4 V
- pertes d'insertion	9 dB à 13 dB
- atténuation en mode passant	1 dB à 2 dB
- taux d'extinction	16 dB à 33 dB
- bande spectrale de fonctionnement	30 nm entre 1540 et 1570 nm
- bande passante	6 à 46 GHz
- facteur de couplage phase-amplitude	non mesuré dans cette étude

Nous avons comparé ces modulateurs SIBH avec des modulateurs « Shallow-Ridge » fabriqués à partir de la même région active (provenant de la même épitaxie de base). La figure IV-20 montre une mesure du taux d'extinction et de bande passante des modulateurs « Shallow-Ridge », et la figure IV-21-a une mesure de courants de fuite et de capacité sur puce clivée. La figure IV-21-b montre une comparaison des pertes de propagation à 0 V entre modulateur SIBH et « Shallow-Ridge » de composition identiques et de dimensions similaires.

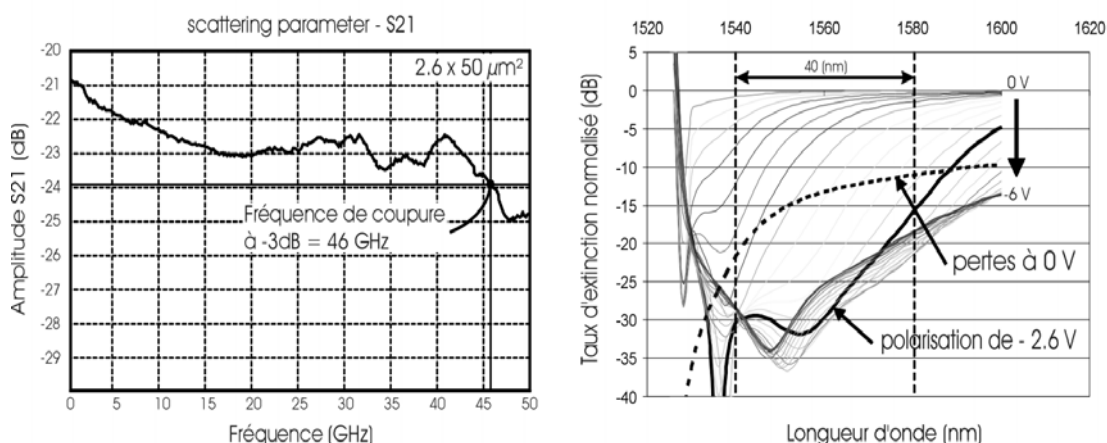


Fig. IV-20 : Mesure de bande passante et de taux d'extinction pour un modulateur « Shallow-Ridge » à base d'AlGaInAs de  $2.6 \times 50 \mu\text{m}^2$ .

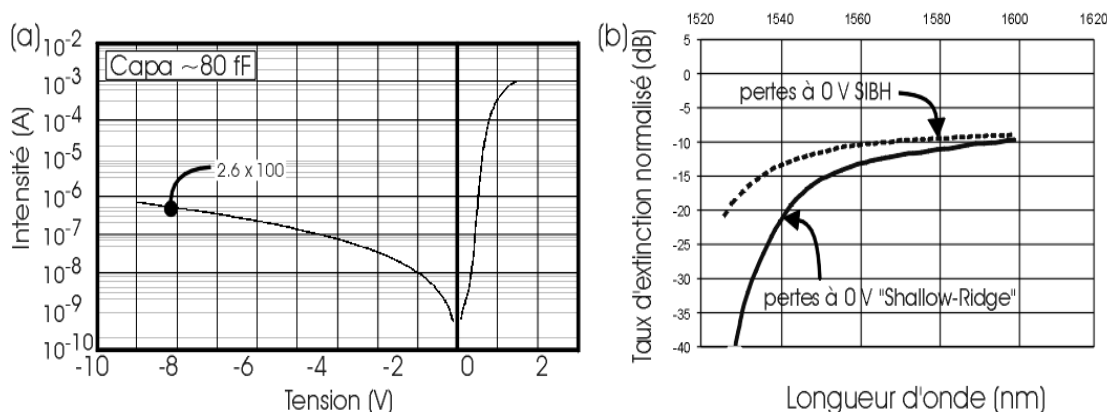


Fig. IV-21 : Mesure de courants de fuite et de capacité (a) pour un modulateur « Shallow-Ridge » de  $2.6 \times 100 \mu\text{m}^2$ . Comparaison des pertes de propagation à 0 V entre un modulateur SIBH de  $1.8 \times 100 \mu\text{m}^2$  et un modulateur « Shallow-Ridge » de  $2.6 \times 50 \mu\text{m}^2$  (b) tous deux à base d'AlGaInAs provenant de la même épitaxie.

Les courants de fuite sur modulateurs « Shallow-Ridge » sont dans la même gamme ( $10^{-6}$  A) que les modulateurs SIBH. Les mesures de capacité par contre, sont meilleures pour les modulateurs « Shallow-Ridge » avec des valeurs inférieures à 0.1 pF en relation avec la bande passante mesurée de 46 GHz. Le taux d'extinction est équivalent au modulateur SIBH, avec des valeurs entre 16 et 33 dB. La bande spectrale de fonctionnement vaut 40 nm pour le « Shallow-Ridge » contre 30 nm pour le SIBH (cf. fig. IV-20). Les pertes d'insertion et les pertes internes du guide, mesurées pour des fibres possédant le même point de focalisation, sont plus faibles pour le SIBH que pour le « Shallow-Ridge » avec respectivement 9 à 13 dB de pertes

d'insertion et 1 à 2 dB de pertes internes du guide contre 11 à 21 dB et 2 à 3 dB (fig. IV-20 et IV-21-b). Pour finir, les modulateurs « Shallow-Ridge » sont utilisables à partir – 2.6 V contre – 4 V pour les SIBH. Les résultats des modulateurs « Shallow-Ridge » sont regroupés dans le tableau IV-22 suivant.

*Tableau IV-22 : Tableau récapitulatif des paramètres des modulateurs électroabsorbants « Shallow-Ridge ».*

Paramètres du cahier des charges	Valeurs généralement observées/choisies
- longueur d'onde de fonctionnement	$\lambda = 1.55 \mu\text{m}$
- tension de commande	à partir de – 2.6 V
- pertes d'insertion	11 dB à 21 dB
- atténuation en mode passant	2 dB à 3 dB
- taux d'extinction	16 dB à 33 dB
- bande spectrale de fonctionnement	40 nm entre 1540 et 1580 nm
- bande passante	> 40 GHz (46 GHz)
- facteur de couplage phase-amplitude	non mesuré dans cette étude

En conclusion, la comparaison entre modulateurs « Shallow-Ridge » et SIBH possédant la même structure active en multipuits quantiques à base d'AlGaInAs et pour des dimensions similaires de composants, montre des valeurs de capacité relativement dispersées et trop fortes pour passer 40GHz pour les modulateurs SIBH. Le profil de capacité des puces SIBH en fonction de la tension variant en double exponentielle laisse supposer un problème de *RC* parasites qui est responsable du *Roll-Off* basse fréquence. A ce stade de l'étude, nous n'avons pas pu déterminer l'origine de ces *RC* parasites mais ils pourraient être provoqués par l'interdiffusion entre le Fer du confinement latéral et le Zinc de la couche de contact *p*.

Les courants de fuites en polarisation inverse n'ont pas dépassés les quelques  $10^{-6}$  A pour de tensions allant jusqu'à – 8 V sur tous les modulateurs SIBH (2 et 3 *épitaxies* et à base de GaInAsP ou d'AlGaInAs) dont l'interface de reprise a été traitée. D'autre part, l'atténuation en mode passant est diminuée de moitié pour le SIBH par rapport au « Shallow-Ridge » et on a mesuré des taux d'extinction dépassant les 30 dB sur structure à base d'AlGaInAs. Malgré cela, le traitement de l'interface de reprise et la réduction associée des courants de fuite n'ont pas influencé la capacité des modulateurs comme on aurait plus le supposer auparavant [IV.5].

### **IV.3 Conclusion**

Au cours des chapitres précédents, nous avons développé plusieurs protocoles de fabrication pour des modulateurs électroabsorbants à base de GaInAsP et d'AlGaInAs enterrés par de l'InP : Fe. Selon ces règles de fabrication nous avons réalisé plusieurs séries de modulateurs et nous avons mesuré leurs caractéristiques électriques et optiques.

Les résultats montrent que nous avons réduit les courants de fuites sur les modulateurs à un niveau de l'ordre de quelques  $10^{-6}$  A à  $-8$  V. Ceci est le résultat de l'amélioration de la technique de fabrication des modulateurs, tant au niveau de la reprise d'InP : Fe par MOVPE assistée TBCl que du traitement *ex&in-situ* de l'interface de reprise.

Les mesures de capacité sur puces de modulateurs SIBH ont toutefois montré des valeurs assez dispersées entre 0.1 et 0.6 pF. Les bandes passantes mesurées et relatives à ces capacités ont reflété cet aspect avec des valeurs étalées entre 6 et 46 GHz. Pour de fortes tensions de commande (à partir de  $-5$  V) les fréquences de coupure ont quelques fois dépassé les 40 GHz. Malgré tout, un problème de *Roll-Off* basse fréquence existe sur les modulateurs SIBH que nous avons fabriqué. Nous pensons qu'il est lié à un problème de *RC* parasites, peut être lié à l'interdiffusion du Fer et du Zinc entre le confinement latéral et la couche de contact *p*. Quoiqu'il en soit, l'état de l'interface de reprise n'a pas eu d'influence sur les capacités des puces modulateurs ni les bandes passantes mesurées.

Pour finir, en comparant ces modulateurs SIBH avec des modulateurs « Shallow-Ridge » possédant la même région active à base d'AlGaInAs et des dimensions de composant similaires, les capacités des puces, la tension de commande et les bandes observées nécessitent d'être optimisées. Néanmoins, les modulateurs SIBH ont respecté leurs attentes en matière de taux d'extinction, d'atténuation en mode passant, de pertes d'insertion et surtout de courants de fuite.

## Bibliographie

- [IV.1] E. Bigan :  
***Etudes des effets d'électro-absorption en onde guidée pour la modulation d'intensité lumineuse à 1.55  $\mu\text{m}$***   
Thèse de Doctorat de l'Université de Paris-Sud, 1991
- [IV.2] F. Devaux :  
***Fabrication, caractérisation et mise en œuvre des modulateurs électro-absorbants en onde guidée à 1.55  $\mu\text{m}$  pour les liaisons à très haut débit***  
Thèse de Doctorat de l'Université de Paris-Sud, 1993
- [IV.3] J. Decobert, C. Kazmierski, M. Le Pallec, N. El Dahdah, S. Bouchoule, J.G. Provost, P. Pecci, A. Ramdane :  
***Experimental Study of Strain-Compensated InGaAs-In(GaAl)As MQW Structures for Electroabsorption Modulator Applications***  
10th European Workshop on MOVPE, Lecce (Italy) 8-11 June 2003, p. 223-226
- [IV.4] M. Tamura, T. Yamanaka, H. Fukano, Y. Akage, Y. Kondo, T. Saitoh :  
***High-speed Electroabsorption Modulators Using Ruthenium-Doped SI-InP: Impact of Interdiffusion-Free Burying Technology on EIO Modulation Characteristics***  
15<sup>th</sup> International Conference on Indium Phosphide and Related Materials (IPRM), 12-16 May, 2003, p. 48-51
- [IV.5] S. Gouraud, M-C. Cuisin, C. Kazmierski, J. Decobert, F. Alexandre, F. Blache, A. Paraskevopoulos et D. Franke :  
***High Speed AlGaInAs Multiple-Quantum-Well Electroabsorption Modulator Buried and Planarized with Semi-insulating Fe-Doped InP grown by Chloride assisted LP-MOVPE***  
17<sup>th</sup> International Conference on Indium Phosphide and Related Materials (IPRM), 8-12 May, 2005





<b><i>CONCLUSION</i></b>
--------------------------



## Conclusion

Le travail de recherche présenté ici avait pour objectif initial : l'étude et l'optimisation de la *reprise* d'InP : Fe par MOVPE, assistée par Tertio-Butyle de Chlore (TBCl), sur des rubans hauts et fins ( $1.5\ \mu\text{m} \times 5\ \mu\text{m}$ ) de façon *sélective* et *planarisée*. Afin de répondre à un besoin du marché en composants pour les Télécommunications et afin de renforcer le savoir-faire d'Alcatel-Thalès III-V Lab., nous avons appliqué cette technique nouvelle à la fabrication de modulateurs électroabsorbants à base de GaInAsP et d'AlGaInAs sur substrat d'InP. Ceux-ci sont confinés latéralement par de l'InP : Fe fonctionnant à  $\lambda = 1.55\ \mu\text{m}$  pour des applications à 40 GBits/s. Pour augmenter nos chances de réussite, une partie de l'étude s'est déroulée au sein d'un laboratoire spécialiste mondial de l'InP, le Heinrich-hertz-Institut (HHI) de Berlin

Au cours de cette étude, la problématique initiale s'est élargie en révélant deux difficultés supplémentaires lors de la réalisation de ces composants dits *SIBH* (Semi-Insulating Buried Heterostructure) par MOVPE assistée TBCl :

- ❖ La conservation du caractère semi-isolant de l'InP : Fe, indispensable pour le composant SIBH, en présence de TBCl qui est nécessaire à la *planarisation* pendant l'épitaxie par MOVPE.
- ❖ Le nettoyage de *l'interface de reprise* entre le ruban contenant la structure active et le confinement semi-isolant en InP : Fe, qui est responsable de courants de fuites dégradant les performances des composants réalisés.

### ***La MOVPE assistée par Tertio-Butyle de Chlore (TBCl)***

Pour la réalisation des composants SIBH possédant des rubans hauts et fins, la MOVPE manquait de flexibilité comparativement à la VPE par exemple. Cependant, ce n'est plus le cas grâce à l'ajout de Chlore pendant la croissance MOVPE. En effet, le Chlore procure à la MOVPE une certaine réversibilité lors du dépôt de matériau en alliant simultanément croissance et gravure. La MOVPE ne possède sino pas cette réversibilité du fait de son caractère fortement hors équilibre thermodynamique.

Parmi tous les précurseurs chlorés envisageables pour la MOVPE, nous avons opté pour le Tertio-Butyle de Chlore (TBCl) qui s'est révélé être un élément de choix pour plusieurs raisons. Il n'est pas ou très peu corrosif pour les équipements et est moins toxique que les autres précurseurs chlorés présents sur le marché. Il est aussi très pur et aisé à réguler avec un bulleur et un système de dilution standard en MOVPE. Il est disponible en qualité SSG (Select Semiconductor Grade) pour les semi-conducteurs, il ne crée pas d'effet de mémoire dans le réacteur MOVPE et il ne s'incorpore pas non plus dans le matériau en croissance.

A l'aide du TBCl, nous avons optimisé les conditions de croissance d'InP : Fe par MOVPE sur des modulateurs de 1.5  $\mu\text{m}$  de large par 5  $\mu\text{m}$  de hauteur. Au terme de cette optimisation, nous avons obtenu des morphologies de surface après épitaxie, extrêmement *sélectives*, *planarisées* et ayant de très faibles densités de défauts de surface ( $< 10$  défauts/ $\text{cm}^2$ ). Dans les conditions finales de 700°C – 100 mbar avec MFR TBCl/TMIn = 10, aucune différence n'a été observée sur la morphologie de surface après croissance en fonction de la nature phosphorée (GaInAsP) ou aluminée (AlGaInAs) de la structure active dans le ruban. De plus, ni la forme (flancs rentrants ou sortants) ni la hauteur (jusqu'à 5  $\mu\text{m}$ ) n'ont influencé cet aspect, donnant aux reprises d'InP : Fe par MOVPE assistée TBCl la flexibilité et l'adaptabilité nécessaire à la fabrication de composants enterrés (SIBH).

### ***Le caractère semi-isolant de l'InP : Fe utilisé pour enterrer les composants***

Pour *enterrer* les composants optoélectroniques en rubans (lasers, modulateurs), il existe différents matériaux (InP : Fe, GaInP : Fe, InP : Ru...). Dans cette étude, le choix du matériau s'est porté sur l'InP : Fe car il possède des résistivités accessibles parmi les plus fortes connues ( $> 10^8 \Omega \cdot \text{cm}$ ) pour des niveaux de dopage aisément maîtrisables. D'autre part, grâce à l'existence d'un savoir-faire poussé sur l'InP : Fe au sein d'Alcatel-Thalès III-V Lab. et du HHI de Berlin, nous avons pu mieux anticiper les éventuelles modifications de son comportement semi-isolant du fait de l'ajout de TBCl, nécessaire à la *planarisation*, au cours de l'épitaxie par MOVPE.

En effet, nous avons remarqué que le TBCl, en influençant la vitesse de croissance lors de l'épitaxie par MOVPE, modifiait l'incorporation du Fer ainsi que son taux d'activation électrique dans l'InP. Après optimisation de la concentration de Fer, nous sommes parvenus à corriger ce phénomène et à obtenir des résistivités supérieures à  $3 \cdot 10^8 \Omega \cdot \text{cm}$  pour de l'InP : Fe reprise dans les conditions de *planarisation* de 700°C – 100 mbar avec MFR TBCl/TMIn = 10. L'étape suivante a consisté à appliquer ces résultats à la fabrication de modulateurs électroabsorbants à base de GaInAsP et d'AlGaInAs sur substrat InP.

### ***L'interface de reprise entre le ruban modulateur et le confinement en InP : Fe***

Cependant, malgré la qualité des morphologies de surface autour des rubans modulateurs et celle de l'InP : Fe semi-isolant du confinement latéral, les premiers composants fabriqués ont montré de très forts courants de fuites en polarisation directe ou inverse. Ce problème provient du fait que la gravure des rubans ne peut être effectuée dans le même équipement que la reprise étant donné la hauteur des structures ( $> 5 \mu\text{m}$ ). Une série de contamination de la surface a donc lieu entre la gravure et la reprise par MOVPE. Elle est responsable de courants de fuite et d'une importante dégradation des performances des composants. La difficulté ayant été

localisée au niveau de *l'interface de reprise* entre le ruban modulateur et le confinement en InP : Fe, nous avons mis en place des traitements hors et dans le réacteur MOVPE pour la nettoyer. Afin de pouvoir suivre l'évolution de ces traitements nous avons créé deux tests spécifiques pour analyser l'interface de reprise en complément des mesures usuelles (SIMS et effet Hall).

Lors de l'application du procédé optimisé de reprise d'InP : Fe par MOVPE assistée TBCI avec interface traitée *ex&in-situ* sur des modulateurs à base de GaInAsP ou d'AlGaInAs, les courants de fuite sur les composants ont diminués de 3 à 6 ordres de grandeur, pour atteindre respectivement  $10^{-6}$  A et  $10^{-9}$  A à  $-8$  V et  $-1$  V. La concentration de Silicium accumulé au niveau de l'interface de reprise, majoritairement responsable des courants de fuite dans notre étude, a aussi diminué d'un facteur 6 pour atteindre un niveau maximum de l'ordre de  $1 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ . Ces résultats ont de plus été obtenus indépendamment de la nature de la structure active (GaInAsP ou AlGaInAs) et démontrent la faisabilité du procédé développé.

En conclusion, nous avons développé et transféré un procédé de reprise d'InP dopé Fer par MOVPE assistée TBCI entre le Heinrich-Hertz-Institut et Alcatel-Thalès III-V Lab. qui a été appliqué de façon concluante à la fabrication de modulateurs électroabsorbants à base de GaInAsP et d'AlGaInAs sur InP. Cependant, la durée du projet ne nous a pas permis en particulier d'approfondir deux aspects :

- ❖ d'une part la dépendance à l'orientation cristallographique des rubans pendant la reprise, qui limite les dessins des masques pour les composants.
- ❖ d'autre part, la répartition du profil de dopage Fer au sein de la couche de confinement autour des rubans contenant la structure active et notamment dans les zones proches des rubans.

Les perspectives actuelles de cette étude sont toutefois multiples car le procédé développé est applicable à une large gamme de composants optoélectroniques (modulateurs, lasers, ILM...). En effet, rappelons pour finir que les composants enterrés présentent potentiellement de meilleures performances que ceux possédant un ruban dans l'air ou enterré dans un matériau diélectrique.



### Liste des publications de l'étude

- S. Gouraud, D. Franke, P. Harde, A. Paraskevopoulos :  
***Iron Doping Behaviour in InP grown by LP-MOVPE in the presence of Tertiarybutylchloride***  
17<sup>th</sup> Deutsche Gesellschaft für Kristallwachstum und Kristallzüchtung, Magdeburg, Germany, December 2002
- S. Gouraud, D. Franke, P. Harde, A. Paraskevopoulos :  
***Planarised selective regrowth of semi-insulating InP by LP-MOVPE using Tertiarybutylchloride***  
10<sup>th</sup> European Workshop on Metalorganic Vapour Phase Epitaxy, Lecce, Italy, June 2003
- S. Gouraud, D. Franke, P. Harde :  
***Iron Doping Behaviour in InP grown by LP-MOVPE in the Presence of TertiaryButylChloride***  
15<sup>th</sup> International Conference on Indium Phosphide and Related Materials (IPRM), 12-16 May, 2003
- A. Paraskevopoulos, D. Franke, P. Harde, S. Gouraud, M. Le Pallec, F. Lelarge, J. Decobert :  
***Planarised selective regrowth of InP:Fe by LP-MOVPE using Tertiarybutylchloride for high-speed modulator devices***  
16<sup>th</sup> International Conference on Indium Phosphide and Related Materials (IPRM), Kagoshima, Japan, June 2004
- S. Gouraud, M-C. Cuisin, C. Kazmierski, J. Decobert, F. Alexandre, F. Blache, A. Paraskevopoulos et D. Franke :  
***High Speed AlGaInAs Multiple-Quantum-Well Electroabsorption Modulator Buried and Planarized with Semi-insulating Fe-Doped InP grown by Chloride assisted LP-MOVPE***  
17<sup>th</sup> International Conference on Indium Phosphide and Related Materials (IPRM), 8-12 May, 2005





**Croissance sélective d'InP dopé Fer par MOVPE assistée par Tertio-Butyle de Chlore (TBCl). Application à la réalisation de modulateurs électro-optiques à base de GaInAsP et d'AlGaInAs sur substrat InP**

*Mots clés : Reprise de croissance MOVPE, Semi-Insulating Buried Heterostructure (SIBH), Tertio-Butyle de Chlore (TBCl), InP semi-isolant, Dopage Fer, Planarisation, Interface de reprise, Modulateurs électroabsorbants*

La reprise d'épitaxie par MOVPE sur des composants optoélectroniques possédant une structure ruban de forte hauteur ( $> 5 \mu\text{m}$ ) à enterrer dans de l'InP semi-isolant (SIBH) nécessite l'optimisation de trois paramètres : celle des conditions de croissance pour obtenir la planarisation de la surface après reprise, celle du caractère semi-isolant de l'InP de confinement et celle de l'interface de reprise entre le ruban et le confinement en InP semi-isolant. Cette thèse contribue au développement et à l'optimisation de ces aspects pour la fabrication de modulateurs électroabsorbants à base de GaInAsP et d'AlGaInAs sur substrat InP.

L'ajout de Tertio-Butyle de Chlore (TBCl ou  $(\text{CH}_3)_3\text{CCl}$ ) au cours de la MOVPE apporte une certaine réversibilité au procédé de dépôt. L'étude et l'optimisation des paramètres de croissance et notamment du dosage de TBCl au cours de la croissance ont permis d'obtenir des morphologies de reprise sur des substrats possédant des rubans modulateurs (GaInAsP ou AlGaInAs) avec des reliefs élevés ( $> 5 \mu\text{m}$ ) de façon parfaitement sélective et planarisée.

Dans ces conditions optimisées de croissance, le caractère semi-isolant de l'InP est obtenu par dopage Fer. Afin d'atteindre des résistivités de l'InP : Fe épitaxié par MOVPE assistée TBCl supérieures à  $10^8 \Omega \cdot \text{cm}$ , qui sont nécessaires au fonctionnement des composants SIBH pour des applications à haut débit (40 GHz), le dopage Fer doit être rectifié par rapport aux épitaxies sans addition de Chlore.

En parallèle, l'interface de reprise entre le ruban contenant la région active et le confinement en InP : Fe, qui est naturellement contaminée, est le lieu de fuites électriques néfastes pour les performances des composants. L'étude et la mise en place d'un nettoyage en plusieurs étapes de la surface du substrat avant la reprise d'InP : Fe autour des rubans, a permis d'éliminer toutes traces de contamination. Ces traitements sont effectués hors et dans le réacteur MOVPE, notamment à l'aide du TBCl, et ont rendu l'interface aussi résistive que l'InP : Fe.

Ces résultats permettent de franchir plusieurs étapes importantes de la fabrication par MOVPE de composants optoélectroniques de type SIBH.



**Selective growth of Fe doped InP by Tertiary-Butyl Chloride (TBCl) assisted MOVPE and its application to the realization of opto-electric GaInAsP and AlGaInAs modulators on InP substrate**

*Keywords : MOVPE regrowth, Semi-Insulating Buried Heterostructure (SIBH), Tertiary-Butyl Chloride (TBCl), semi-insulating InP, Fe doping, Planarization, Regrowth interface, Electroabsorption modulators*

Epitaxy regrowth by MOVPE on optoelectronic components including a high ridge structure ( $> 5 \mu\text{m}$ ) to be buried in semi-insulating InP (SIBH) needs the optimization of three parameters: the growth conditions to obtain planarization of the surface after regrowth, the semi-insulating behavior of InP and the regrowth interface quality between the ridge and the confinement in semi-insulating InP. This thesis contributes to the development and the optimization of these aspects for the fabrication of electroabsorbant modulators with GaInAsP and AlGaInAs active region on InP substrate.

Tertiary-Butyl Chloride (TBCl or  $(\text{CH}_3)_3\text{CCl}$ ) addition during MOVPE growth leads to some reversibility of the deposition process. Study and optimization of the growth parameters and particularly of the TBCl dose during growth allowed obtaining perfectly selective and planarized regrowth morphologies on substrates possessing high modulator ridges ( $> 5 \mu\text{m}$ ).

In these optimized growth conditions, semi-insulating behavior of InP is obtained by Fe doping. In order to reach resistivities of the InP : Fe in the  $10^8 \Omega\cdot\text{cm}$  range when grown by TBCl assisted MOVPE, that are required for SIBH components for high bit rate applications ( $> 40 \text{ GHz}$ ), Fe doping has to be rectified in comparison to epitaxies without TBCl addition.

Likewise, regrowth interface between the ridge containing the active region and the InP : Fe confinement, that is naturally contaminated, is responsible for leakage currents degrading the components performances. The study and the set up of a cleaning procedure in several steps of the substrate surface before the InP : Fe regrowth around the ridges led to the complete elimination of the contamination. The treatments are done within and outside the MOVPE reactor, especially with the help of TBCl and allowed for regrowth interface resistivities as high as the ones of InP : Fe.

These results allowed the taking of important and necessary steps towards the fabrication of Semi-Insulating Buried Heterostructure (SIBH) components by MOVPE.